

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff, G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

5. Folge, Band 15
Der ganzen Reihe 407. Band

Kuratorium:

W. Gerlach	F. Paschen	M. Planck
R. Pohl	A. Sommerfeld	M. Wien

Unter Mitwirkung
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.
M. PLANCK, Berlin

Mit 405 Abbildungen im Text



I 9 3 2

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Alle Rechte vorbehalten
Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

AN

5. F

de

metall
desse
trägt
period
in Re
samm
Stabe
frequ
Reihe
schw
dem
große
Einsp
teilt,
Größ
schrä
dener
mach

diese
allge
Form
eng
den S
gema

I

An

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, BAND 15, HEFT 1, OKTOBER 1932

Die Theorie des Frahmischen Schwingungsdaueranzeigers

Von W. Meyer zur Capellen

(Mit 6 Figuren)

Der Frahmische Schwingungsdaueranzeiger, ein dünner, metallischer Stab, dessen eines Ende eingespannt ist und dessen anderes Ende eine mehr oder weniger große Kopfmasse trägt, wird, wenn die Einspannstelle in irgendeiner Weise periodisch erregt wird, dann sehr große Ausschläge machen, in Resonanz geraten, wenn die Frequenz der Erregung zusammenfällt mit der Frequenz der Eigenschwingung des Stabes, genau genommen mit einer der Eigenschwingungsfrequenzen. Vereinigt man, wie es gewöhnlich geschieht, eine Reihe von diesen Zungen in einem Kasten, wobei die Grundschwingungen der Zungen bekannt sind und verbindet ihn mit dem Fundament einer Maschine oder ihr selbst, so zeigt ein großer Ausschlag irgendeiner Zunge an, daß die Maschine der Einspannstelle eine Erregung von der gleichen Frequenz mitteilt, ja annähernd kann man auch Schlüsse ziehen über die Größe der Erregung mit gewissen unten angeführten Einschränkungen. Liegt die Frequenz der Erregung zwischen denen von zwei Zungen, so werden beide kleine Ausschläge machen, so daß man auch Zwischenstufen abschätzen kann.

Es soll nunmehr die allgemeine Bewegungsgleichung für diese Zunge aufgestellt werden unter Berücksichtigung der im allgemeinen bei rotierenden Arbeitsmaschinen vorliegenden Form der Erregung. Dabei soll jedoch der Rahmen nicht zu eng gesetzt werden, insofern als leicht im Zusammenhang mit den Schwingungen der Zunge Ausblicke auf ähnliche Probleme gemacht werden können.

I. Die allgemeine Bewegungsgleichung unter Ausschluß der Dämpfung

Es bedeuten:

F : Querschnitt des Stabes = $h^* \cdot b^*$; h^* Höhe, b^* Breite.

J : Äquatoriales Trägheitsmoment = $\frac{1}{12} h^{*3} b^*$.

l : Länge des Stabes.

G_1 : Gewicht des Stabes = $\gamma \cdot l \cdot F$.

γ : Spezifisches Gewicht des Stabes.

g : Fallbeschleunigung.

G_2 : Gewicht des Kopfes.

G : Gesamtgewicht = $G_1 + G_2$.

Q : Massenträgheitsmoment des Kopfes = $q^2 \cdot M_2 = q^2 \cdot \frac{G_2}{g}$.

a, b : Koordinaten des Schwerpunktes S des Kopfes bezogen auf die Verbindungsstelle von Kopf und Stab.

α : Parameter = $\frac{G_1}{(G_1 + G_2)}$.

t : Zeit.

ω_0 : Kreisfrequenz der Eigenschwingung.

ω : Kreisfrequenz der Erregung.

Y, X : Im Raum festes Koordinatensystem.

y, x : Mit der beweglichen Einspannstelle verbundenes Koordinatensystem.

φ : Neigungswinkel der X -Achse gegen die Horizontale.

$f(t), F(t)$: Koordinaten der Einspannstelle im Y, X -System.

$\sigma(t)$: Drehwinkel des y, x -Systems gegenüber dem raumfesten System.

$y(x, t)$: Auslenkung eines Stabelementes gegenüber der x -Achse.

$U(x, t)$: " " " " " X -Achse.

$z = \frac{x}{l}$: Neue Veränderliche.

$a', b', q' = \frac{a}{l}, \frac{b}{l}, \frac{q}{l}$.

Durch die nicht ausgeglichenen Massenkräfte in den bewegten Teilen der Maschine vollführt diese mit ihrem Fundament Schwingungen derart, daß irgend ein Punkt des Systems in drei Koordinatenrichtungen periodische Verschiebungen erfährt und daß periodische Drehungen um jene erfolgen, entsprechend den sechs Freiheitsgraden.¹⁾ Ist z. B. die Erregung einfach harmonisch, so beschreiben die einzelnen Punkte Ellipsen. Von diesen Schwingungen interessieren hier nur drei (vgl. Fig. 1): Die Verschiebung

$$F(t) = F_1 \cos \omega t + F_2 \sin \omega t = F' \cdot \cos(\omega t - \varepsilon_1)$$

parallel der X -Achse, mit welcher die starr gedachte Stabachse in der Ruhelage zusammenfällt, die Verschiebung

$$f(t) = f_1 \cos \omega t + f_2 \sin \omega t = f \cdot \cos(\omega t - \varepsilon_2)$$

parallel der Y -Achse, die senkrecht zur kleinsten Ausdehnung des starr gedachten Stabes in der Ruhelage liegt, die Drehung

$$\sigma(t) = \sigma_1 \cos \omega t + \sigma_2 \sin \omega t = \sigma \cdot \cos(\omega t - \varepsilon_3),$$

welche um die Z -Achse, der zur Zeichenebene senkrechten Achse erfolgt. Die Drehung um die X -Achse würde Torsions-

1) Vgl. V. Blaess, Über den Massenausgleich raschumlaufender Körper, ZAMM. 1926. S. 429; A. Steinbach, Beitrag zur Frage der Schwingungen von Maschinenfundamenten, Darmstädter Diss. 1930.

schwingungen, die Drehung um die Y -Achse und die Verschiebung in der Z -Achse würden an sich Biegungsschwingungen hervorrufen, deren Frequenz jedoch sehr hoch liegt. So sollen diese und jene unberücksichtigt bleiben.

Durch die Erregung der Einspannstelle erfährt jedes Massenteilchen eine Beschleunigung in Richtung der x - und

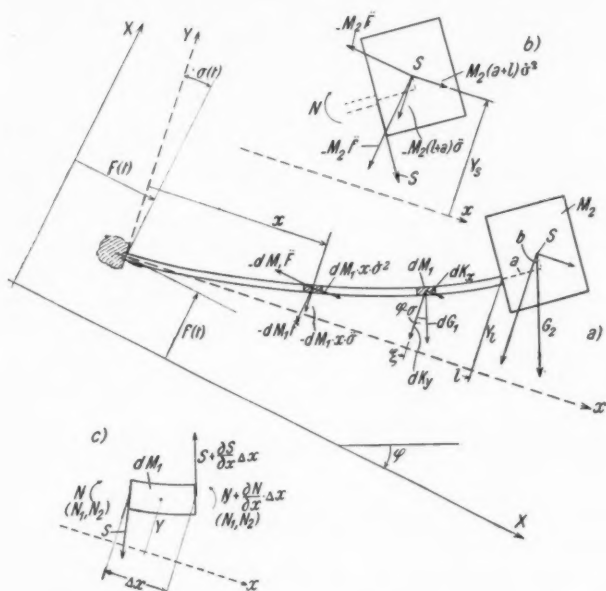


Fig. 1. Ausgelenkter Stab (übertrieben) mit äußeren Kräften und Momenten. (Zur Übersichtlichkeit in a, b, c geteilt)

der y -Achse, welche aus F , f und σ bestimmt sind. Die hieraus folgenden negativen Massenbeschleunigungen sind dann als äußere Kräfte einzuführen. Dabei sollen die Auslenkungen y wie auch die Erregungen klein sein, so daß gewisse Vernachlässigungen möglich sind. Dadurch werden auch die Verschiebungen, die ein Massenteilchen parallel der x -Achse erfährt, abgesehen von den durch Längsschwingungen hervorgerufenen (vgl. weiter unten) so klein, daß sie vernachlässigt werden können.

Man erhält für die Beschleunigungen (vgl. Fig. 1):

$$(1) \quad b_y = x \cdot \ddot{\sigma} + \dot{f} \cdot \cos \sigma - \dot{F}^i \cdot \sin \sigma \approx x \cdot \ddot{\sigma} + \dot{f} - \dot{F}^i \cdot \sigma(t)^1, \quad (10)$$

$$(2) \quad b_x = \dot{f} \cdot \sin \sigma + \dot{F}^i \cdot \cos \sigma - b_N \approx \dot{f} \cdot \sigma(t) + \dot{F}^i - b_N,$$

wo

$$(3) \quad b_N = x \cdot \omega^2 \cdot \sigma^2 \cdot \sin^2 (\omega t - t_0)$$

die Normalbeschleunigung darstellt, die der Vollständigkeit halber angegeben sei. Man hat somit:

$$(4) \quad \begin{cases} b_x = -\omega^2 \cdot (F_1 \cos \omega t + F_2 \sin \omega t + B_0 \\ \quad \quad \quad + B_1 \cos 2\omega t + B_2 \sin 2\omega t) - b_N, \end{cases} \quad (11)$$

$$(5) \quad b_y = -\omega^2 \cdot (x \cdot \sigma(t) + f(t) - A_0 - A_1 \cos 2\omega t - A_2 \sin 2\omega t), \quad (12)$$

wo die neuen Konstanten an sich klein sind, doch angeführt werden sollen:

$$(6) \quad \begin{cases} 2A_0 = F_1 \sigma_1 + F_2 \sigma_2, & 2A_1 = F_1 \sigma_1 - F_2 \sigma_2, \\ & 2A_2 = F_1 \sigma_2 + F_2 \sigma_1, \\ 2B_0 = f_1 \sigma_1 + f_2 \sigma_2, & 2B_1 = f_1 \sigma_1 - f_2 \sigma_2, \\ & 2B_2 = f_1 \sigma_2 + f_2 \sigma_1. \end{cases}$$

Als weitere äußere Kräfte am Massenteilchen sind, wie in Fig. 1 angeführt ist, die Komponenten des Elementargewichtes anzugeben:

$$(7) \quad \begin{cases} dK_x = dG_1 \cdot \sin(\varphi - \sigma) \approx dG_1 \cdot [\sin \varphi - \sigma(t) \cdot \cos \varphi], \\ dK_y = dG_1 \cdot \cos(\varphi - \sigma) \approx dG_1 \cdot [\cos \varphi - \sigma(t) \cdot \sin \varphi]. \end{cases} \quad (I)$$

Wenn nunmehr die an einer Schnittstelle wirkende Schubkraft und das Moment, welche durch die Elastizität des Stabes bedingt sind, mit S und N bezeichnet werden und mit N_1 das Moment der x -parallelen äußeren Kräfte an den Stabelementen, mit N_2 das Moment der x -parallelen äußeren Kraft am Kopf, so lassen sich leicht die Komponenten- und Momentengleichung für ein Massenteilchen von der Länge Δx aufstellen:

$$(8) \quad \frac{\gamma \cdot F}{g} \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = \frac{\partial S}{\partial x} - \gamma \cdot F \cdot \left(\cos(\varphi - \sigma) + \frac{b_y}{g} \right),$$

$$(9) \quad \frac{\gamma}{g} \cdot J \cdot \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right) = S + \frac{\partial N}{\partial x} + \frac{\partial N_2}{\partial x} + \frac{\partial N_1}{\partial x}.$$

Vernachlässigt man die rotatorische Trägheit [linke Seite von (9)] und setzt durch Differenzieren von (9) den Wert von $\partial S / \partial x$ hieraus in (8) ein, so hat man:

1) Die Punkte bedeuten Ableitungen nach der Zeit.

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{\gamma \cdot F}{g} \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 N_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 N_2}{\partial x^2} \\ & + \gamma \cdot F \cdot \left(\cos(\varphi - \sigma) + \frac{b_y}{g} \right) = 0. \end{aligned} \right.$$

Für N gilt bekanntlich $N = E \cdot J \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial x^4}$, für die Momente N_1 und N_2 hat man (vgl. auch Fig. 1):

$$(11) \quad N_1 = \gamma \cdot F \cdot \int_x^l \left[\sin(\varphi - \sigma) - \frac{b_z}{g} \right] \cdot [y(\xi) - y(x)] \cdot d\xi,$$

$$(12) \quad N_2 = G_2 \cdot \left[\sin(\varphi - \sigma) - \frac{b_{sz}}{g} \right] \cdot [y_s - y(x)],$$

wobei b_{sz} die x -parallele Beschleunigung für den Schwerpunkt ist, d. h. für $x = l + a$, und y_s den Ausschlag des Schwerpunktes des Kopfes bedeutet. Differenziert man diese Werte nach x zweimal, so erhält man schließlich die folgende grundlegende Gleichung, in der wohlgemerkt die Produkte der kleinen Größen F , f und σ untereinander noch nicht vernachlässigt sind, unter Einführung von $z = \frac{x}{l}$:

$$(I) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{l^4 F \gamma}{E J g} \cdot \frac{\partial^3 y}{\partial t^3} + \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} - \beta^* \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial y}{\partial z} \cdot (1 - \alpha z) \right] \cdot H(t) \\ & + \frac{\gamma \cdot F \cdot l^4}{E \cdot J} \cdot L(t) - z \cdot \frac{\gamma \cdot F \cdot F \cdot \omega^2}{E \cdot J \cdot g} \cdot \sigma(t) + Z(z, t), \end{aligned} \right.$$

wo

$$\beta^* = \frac{G \cdot l^2}{E \cdot J}, \quad H(t) = C_0 + C_1 \cos \omega t + C_2 \sin \omega t + D_1 \cos 2\omega t + D_2 \sin 2\omega t,$$

$$C_0 = \sin \varphi + B_0 \cdot \frac{\omega^2}{g}, \quad C_1 = F_1 \cdot \frac{\omega^2}{g} - \sigma_1 \cos \varphi,$$

$$C_2 = F_2 \cdot \frac{\omega^2}{g} - \sigma_2 \cos \varphi, \quad D_1 = \frac{\omega^2}{g} \cdot B_1, \quad D_2 = B_2 \cdot \frac{\omega^2}{g}.$$

$$L(t) = E_0 + E_1 \cos \omega t + E_2 \sin \omega t + F_1^* \cos 2\omega t + F_2^* \sin 2\omega t,$$

$$E_0 = \cos \varphi + A_0 \cdot \frac{\omega^2}{g}, \quad E_1 = \sin \varphi \cdot \sigma_1 - f_1 \cdot \frac{\omega^2}{g},$$

$$E_2 = \sin \varphi \cdot \sigma_2 - f_2 \cdot \frac{\omega^2}{g}, \quad F_1 = A_1 \cdot \frac{\omega^2}{g}, \quad F_2 = A_2 \cdot \frac{\omega^2}{g},$$

$$Z(z, t) = - \frac{\sigma^2 \cdot \omega^2 \cdot M \cdot l^3}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial y}{\partial z} \cdot ((1 - \alpha)(1 + \alpha') + \alpha z(1 - z)) \right] \cdot [1 - \cos(2\omega t - 2\epsilon_0)].$$

Das letzte Glied rührt von der Normalbeschleunigung her und kann gegebenenfalls vernachlässigt werden.

Nunmehr zu den Randbedingungen: Es muß sein für $z = 0$:

$$y = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial y}{\partial z} = 0,$$

da ja y bezogen auf das bewegliche Koordinatensystem. Die zwei weiteren Randbedingungen folgen aus den Bewegungsgleichungen des Kopfes, den man sich durch Anbringen entsprechender Kräfte freigemacht denkt, vgl. Fig. 1. So sind die Schubkraft S und das Moment N anzubringen, mit dem angegebenen Vorzeichen. Weiter aber sind die durch die äußeren im Schwerpunkt S angreifenden Kräfte an der Verbindungsstelle auftretenden Reaktionskräfte und -momente einzuführen. Wenn man dann auf den also frei gemachten Kopf Schwerpunkts- und Momentensatz an, so erhält man schließlich die beiden folgenden Gleichungen als weitere Randbedingungen, wobei der Weg des Schwerpunktes S durch

$$y_S = y(l, t) + a \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_{x=l}$$

bestimmt ist:

$$\begin{aligned} \text{(Ia)} \quad & \left\{ \begin{aligned} M_2 \cdot \left(\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + a \cdot \frac{\partial^3 y}{\partial t^2 \partial x} \right) &= -G_2 \cos \varphi - \sigma(t) \cdot G_2 \sin \varphi \\ &+ E \cdot J \cdot \frac{\partial^3 y}{\partial x^3} + \omega^2 M_2 \cdot [(a+l)\sigma(t) + f(t) - A(t)], \quad (x=l), \end{aligned} \right. \\ \text{(Ib)} \quad & \left\{ \begin{aligned} Q \cdot \frac{\partial^3 y}{\partial t^2 \partial x} &= -E \cdot J \cdot \frac{\partial^3 y}{\partial x^3} - a \cdot E \cdot J \cdot \frac{\partial^3 y}{\partial x^3} \\ &- G_2 \left[(a \cos \varphi + b \sin \varphi) + (a \sin \varphi - b \cos \varphi) \left(\sigma(t) + \frac{\partial y}{\partial x} \right) \right] \\ &+ M_2 \omega^2 [\sigma(t) \cdot (a+l) + f(t) - A(t)] \cdot \left[a - b \frac{\partial y}{\partial x} \right] \\ &- M_2 \omega^2 [F(t) + B(t)] \cdot \left[a \frac{\partial y}{\partial x} + b \right] - \frac{1}{2} M_2 \omega^2 \sigma^2 \\ &\cdot [1 - \cos(2\omega t - 2\varepsilon_3)] \cdot \left[a \frac{\partial y}{\partial x} + b \right], \quad (x=l). \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

Dabei bedeuten

$$A(t) = A_0 + A_1 \cos 2\omega t + A_2 \sin 2\omega t,$$

$$B(t) = B_0 + B_1 \cos 2\omega t + B_2 \sin 2\omega t.$$

Man sieht, daß Differentialgleichung sowohl als auch die Randbedingungen recht kompliziert werden, wenn man noch keine Vernachlässigungen machen will. Dabei sind außerdem die weiter unten zu behandelnden Längsschwingungen zurückgestellt, da sie unabhängig von den Biegungsschwingungen behandelt werden können.

Zweckmäßigerweise sollen, um dem Problem nahezukommen, Sonderfälle der erzwungenen Schwingungen herangezogen werden und ihnen die Gesetze der Eigenschwingungen vorausgeschickt werden.

II. Die Eigenschwingungen ohne Dämpfung

Differentialgleichung und Randbedingungen vereinfachen sich und man kann mit dem Ansatz

$$(13) \quad y(z, t) = y_0(z) + u(z) \cdot \sin \omega t$$

nach der bekannten Bernouillischen Methode in die Diffgl. (I) eingehen, wobei das erste Glied die Gleichgewichtslage, das zweite die kleinen Schwingungen um diese darstellt.¹⁾

Man erhält für u die gewöhnliche Differentialgleichung:

$$(II) \quad \frac{d^4 u}{dz^4} - \beta \cdot \frac{d}{dz} \left[\frac{du}{dz} \cdot (1 - \alpha z) \right] - \lambda \cdot u = 0,$$

wo

$$\beta = \beta^* \cdot \sin \varphi \quad \text{und} \quad \lambda = m^4 = \frac{\gamma F \omega_0^2 \cdot l^4}{E J g} = \alpha \cdot l \cdot \beta^* \cdot \frac{\omega_0^2}{g}.$$

Da wesentlich die Kreisfrequenz der Schwingung von Bedeutung ist, braucht man also nur den Eigenwert λ des Randwertproblems zu bestimmen. Die Randbedingungen für $x=l$ d. h. $z=1$, nehmen die Form an:

$$(IIa) \quad -M_2 \cdot \omega_0^2 \cdot \left(u + \frac{a}{l} u' \right) = E \cdot J \cdot u''' \cdot \frac{1}{l^3},$$

$$(IIb) \quad \begin{cases} -Q \cdot \omega_0^2 \cdot \frac{u'}{l} = -E \cdot J \cdot \frac{u''}{l^2} - G_2 (a \sin \varphi - b \cos \varphi) \cdot \frac{u'}{l} \\ \quad - E \cdot J \cdot a \cdot \frac{u'''}{l^3}. \end{cases}$$

a) Nun dürfte es kaum möglich sein, die Lösung mit elementaren Funktionen auszudrücken. Die Bedeutung des mittleren Gliedes hängt wesentlich ab von der Größe von β , d. h. von der Biegesteifigkeit, der Gesamtmasse und dem $\sin \varphi$. Ist β sehr klein, so hat man die bekannte Gleichung für die Stabschwingungen, genau genommen für $\varphi = 0$. Ist der Stab sehr lang, also die Biegesteifigkeit gering, so kann der Wert β sehr große Werte annehmen. Bei den gewöhnlichen Dimensionen der Zungen ist der Einfluß von β , d. h. also der Schwere nicht erheblich, höchstens bei den Stäben, welche die niederen Kreisfrequenzen anzeigen sollen. Um den Einfluß der Schwere beurteilen zu können, sei zunächst angenommen,

1) Über die Gleichgewichtslage vgl. den Anhang.

daß die Kopfmasse im Verhältnis zur Stabmasse recht groß ist, so daß das Glied $(1 - \alpha z)$ nur wenig von der 1 abweicht. Dann reduziert sich die Gl. (II) auf die folgende:

$$(III) \quad \frac{d^4 u}{dz^4} - \beta \cdot \frac{d^2 u}{dz^2} - \lambda \cdot u = 0 \quad (\lambda = m^4),$$

und die Randbedingungen erhalten die einfache Form¹⁾

$$(IIIa) \quad \alpha \cdot u''' + (1 - \alpha) \cdot \lambda \cdot (u + a' u') = 0 \quad (z = 1),$$

$$(IIIb) \quad \alpha \cdot (u'' + a' u''') - (1 - \alpha) \cdot u' \cdot (\lambda \cdot \varrho'^2 - \alpha \cdot \beta^* \cdot d') = 0 \quad (z = 1),$$

wo $d' = a' \sin \varphi - b' \cos \varphi$ und wo die Bedeutung der anderen Größen auf S. 1–2 angegeben ist.

Die die beiden ersten Randbedingungen für $z = 0$ erfüllende Lösung von (III) lautet:

$$(14) \quad u = K_1 \cdot (\mathfrak{C}0] s z - \cos r z) + K_2 (r \mathfrak{S}in s z - s \cdot \sin r z),$$

wo die K Konstanten, und wo

$$(15) \quad s = \sqrt{\frac{1}{2} (4m^4 + \beta^2 + \beta)}, \quad r = \sqrt{\frac{1}{2} (4m^4 + \beta^2 - \beta)},$$

wovon man sich leicht durch Einsetzen überzeugt. Für große Werte m nähern sich r und s dem Wert m selbst. Aus den Gl. IIIa, b läßt sich das Verhältnis der Konstanten K_1 und K_2 bestimmen, das aus beiden Gleichungen den gleichen Wert liefern muß. Rechnet man das aus, so erhält man die gesuchte transzendente Bestimmungsgleichung für den Eigenwert λ bzw. für m , in folgender Form:

$$(16) \quad \cos r = -\sin r \cdot \frac{h_1 + h_2 \mathfrak{I}g s}{h_3 + h_4 \mathfrak{I}g s} + \frac{h_5}{h_3 + h_4 \mathfrak{I}g s} \cdot \frac{1}{\mathfrak{C}0] s},$$

wo die Werte h die folgende Gestalt haben:

$$(17) \quad \begin{cases} h_1 = \alpha \cdot \sqrt{4m^4 + \beta^2} [r \cdot m^4 (\varrho'^2 + a'^2) + s \cdot m^2 - r \cdot \alpha \cdot \beta^* \cdot d'] \cdot (1 - \alpha); \\ h_2 = m^2 \cdot [m^4 \{ -\beta \cdot \varrho'^2 (1 - \alpha)^2 + 4\alpha \cdot a' (1 - \alpha) \} \\ \quad + \beta \{ \alpha^2 + \alpha (1 - \alpha)^2 \beta^* d' \}]; \\ h_3 = 2m^4 [m^4 \varrho'^2 (1 - \alpha)^2 - \alpha^2 - \alpha (1 - \alpha)^2 \beta^* d']; \\ h_4 = \alpha \cdot \sqrt{4m^4 + \beta^2} [s \cdot m^4 (\varrho'^2 + a'^2) - r \cdot m^2 - s \cdot \alpha \cdot \beta^* \cdot d'] \cdot (1 - \alpha); \\ h_5 = 2m^6 \cdot \varrho'^2 (1 - \alpha)^2 + 2m^4 \{ \alpha^2 - \alpha (1 - \alpha)^2 \beta^* d' \} + \alpha^2 \beta^2. \end{cases}$$

Faßt man die Bestimmungsgleichungen (15) für r und s so auf, daß β darin absolut verstanden ist, so gelten (16) und (17) zunächst für positive Werte β oder φ . Ist jedoch, wenn die

1) Durch Umformung von IIa, b erhalten ohne jede Vernachlässigung.

X-Achse
nur in
tausch
 β^* !) m
der ne
F
r und
fälle:
zenten
Stab
die tr
seits
sich m
was d
Kopf
lich
stabile

I
stante
radien
wohl
liefert
schwin
für φ
wenig
änder
höher
cos m
h

Weg,
Weg
den V
mit K
betrac
Beweg
Zusch
nur e
(Fig.
Dreh
 $x = l$
gewis

1
in der
vorfan

X-Achse oberhalb der Horizontalen liegt, β negativ, so brauchen nur in den Gl. 14—17 die Werte r und s miteinander vertauscht zu werden, und der in (17) auftretende Wert β (nicht β^* !) muß mit negativem Vorzeichen versehen, außerdem in d' der negative Wert für φ eingesetzt werden.

Für $\varphi = 0$, d. h. $\beta = 0$ vereinfachen sich Gl. 14—17, da r und s mit m zusammenfallen! — Man erkennt auch die Grenzfälle: Mit $\beta = 0$ und $\alpha = 1$ erhält man die bekannte transzendenten Gleichung $\cos m \cdot \text{Co} \varphi m = -1$ für den eingespannten Stab ohne Kopf. Für $\alpha = 0$, $\beta = 0$ und $\varphi' = \infty$ erhält man die transzendenten Gleichung $\cos m \cdot \text{Co} \varphi m = 1$ für den beiderseits eingespannten Stab. Für sehr große Werte m nähert sich m den Lösungen der gleichen transzendenten Gleichung, was darauf hinausläuft, daß für die höheren Schwingungen der Kopf sich nur geringfügig bewegt. Voraussetzung ist natürlich bei dieser Gl. (16), daß die Gleichgewichtslage keine stabile ist, wie im Anhang ausgeführt.

Die Gl. (16) wurde für einen bestimmten Stab bei konstantem Massenverhältnis, aber bei veränderlichen Trägheitsradien des Kopfes und veränderlichen a und b bestimmt, sowohl für $\varphi = 0$, $\varphi = 90^\circ$, $\varphi = -90^\circ$. Ein positiver Wert φ liefert ein größeres m für die Grund- und die erste Oberschwingung, ein negativer Wert φ liefert ein kleineres m als für $\varphi = 0$. Weiter stellt man fest, daß die Grundschwingung wenig bei konstantem φ und veränderlichem φ' und a' sich ändert, stärker jedoch die erste Oberschwingung, während die höheren Werte m sich sehr schnell den durch die Gleichung $\cos m \cdot \text{Co} \varphi m = 1$ bestimmten Werten nähern, da α ja klein.

b) Dieses Verhalten der beiden ersten Werte m weist einen Weg, auf einem einfacheren vielleicht nicht ganz so genauen Weg die beiden Grundschwingungszahlen bzw. die entsprechenden Werte m zu finden: Man führt die Schwingung des Stabes mit Kopf auf eine Bewegung von zwei Freiheitsgraden zurück, betrachtet die Bewegung des Kopfes für sich, indem man die Bewegung des Stabes durch einen geeignet zu bestimmenden Zuschlag zur Kopfmasse mit berücksichtigt und braucht dann nur eine quadratische Gleichung zu lösen.¹⁾ Bezeichnet man (Fig. 2) die Auslenkung des Schwerpunktes mit $y(t)$ und den Drehwinkel des Kopfes mit ϑ — früher y , bzw. $\partial y / \partial x$ für $x = l$ —, so wirken dieser Verschiebung und dieser Drehung gewisse elastische Kräfte und Momente entgegen, die auf

1) Auf diesen Weg geriet ich durch ein Modell, das ich seinerzeit in der schwingungstechnischen Sammlung von Prof. Dr.-Ing. V. Blaess vorfand.

folgende Weise aus den Abmessungen des Stabes gefunden werden können:

Greift in V ein reines Moment N und außerdem eine Kraft P parallel der y -Achse an, so sind die dadurch hervorgerufene Verschiebung und Drehung gegeben durch:

$$(18) \quad y_V = \alpha_{11} P + \alpha_{12} N, \quad \vartheta = \alpha_{22} N + \alpha_{21} P,$$

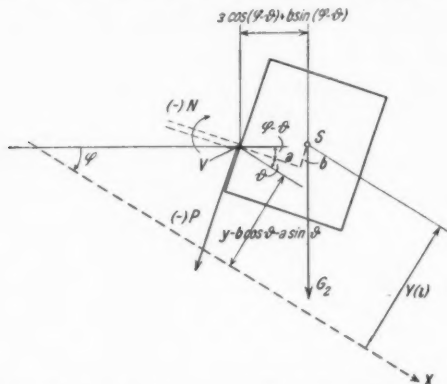


Fig. 2. Ersatzsystem von zwei Freiheitsgraden (y und ϑ , beide noch als groß angenommen)¹⁾

wobei nach dem Maxwell'schen Verschiebungssatz $\alpha_{12} = \alpha_{21}$. Liegen umgekehrt Verschiebung und Drehung vor, so sind die sie verursachende Kraft und das Moment gegeben durch

$$(19) \quad P = c_{11} y_V - c_{12} \vartheta, \quad N = -c_{21} y_V + c_{22} \vartheta,$$

wo die Beiwerte aus den Koeffizienten α leicht berechnet werden können. Man findet:

$$(20) \quad c_{11} = c_1 = \frac{12 \cdot E \cdot J}{l^3}, \quad c_{22} = c_2 = \frac{4 \cdot E \cdot J}{l}, \quad c_{12} = c_{21} = \frac{6 \cdot E \cdot J}{l^2}.$$

Um den Kopf frei zu machen, ist noch das Moment der Schwerkraft hinzuzufügen, nämlich:

$$G_2 \cdot [a \cdot \cos(\varphi - \vartheta) + b \cdot \sin(\varphi - \vartheta)],$$

wovon für die Bewegung nur in Frage kommt:

$$(21) \quad \vartheta \cdot G_2 \cdot (a \sin \varphi - b \cos \varphi) = \vartheta \cdot G_2 \cdot d = c_3 \cdot \vartheta = N'.$$

Stellt man nunmehr die Bewegungsgleichungen für den Kopf

1) Da die Kreuze Y, X und y, x zusammenfallen, ist für die Schwerpunktsordinate Y geschrieben.

auf — unter Berücksichtigung nur derjenigen Kräfte oder Momente, welche für die *Bewegung* in Frage kommen — so hat man:

$$(22) \quad M_2 \cdot \frac{d^2 y}{dt^2} = -P = -c_1(y - a\vartheta) + c_{12}\vartheta,$$

$$(23) \quad \begin{cases} Q \cdot \frac{d^3 \vartheta}{dt^3} = -N + N' + a \cdot P = -c_2\vartheta + c_{12}(y - a\vartheta) - c_3\vartheta \\ \quad \quad \quad + a \cdot (c_1(y - a\vartheta) - c_{12}\vartheta), \end{cases}$$

bei deren Aufstellung zu berücksichtigen ist, daß V nur die Verschiebung $y - a\vartheta$ erfährt. Man hat also zwei simultane gewöhnliche Differentialgleichungen zweiter Ordnung, die sich zusammengefaßt auch schreiben lassen:

$$(24) \quad M_2 \cdot \ddot{y} + c_1 y - \bar{c}\vartheta = 0, \quad \bar{c} = a \cdot c_1 + c_{12},$$

$$(25) \quad Q \cdot \ddot{\vartheta} + \bar{c}_2\vartheta - \bar{c} \cdot y = 0, \quad \bar{c}_2 = c_2 + a^2 c_1 + c_3 + 2a \cdot c_{12}.$$

Mit dem Ansatz $y = A \cdot \sin \omega_0 t$, $\vartheta = B \cdot \cos \omega_0 t$ (A, B Konstanten) erhält man für ω_0^2 die quadratische Gleichung:

$$(26) \quad (c_1 - M_2 \omega_0^2) \cdot (\bar{c}_2 - Q \cdot \omega_0^2) = \bar{c}^2.$$

Eine positive Lösung für ω_0^2 oder eine reelle für ω_0 ist nur möglich, wenn $c_1 \bar{c}_2 > \bar{c}^2$ oder, was dasselbe bedeutet, wenn $(1 - d)\beta^* d' > -1$. Diese Bedingung stellt z. B. für $\varphi = 0$ nichts anderes als die in diesem Fall geltende Bedingung (vgl. Anh.) für eine stabile Gleichgewichtslage dar, wenn man hierbei in α und β noch nicht den Zuschlag für die Stabmasse (vgl. unten) berücksichtigt, und stimmt auch mit der Bedingung für $\varphi \neq 0$ überein, wenn β^* nur kleine Werte hat. Es ist interessant, daß durch das Annäherungsverfahren diese Bedingungen wiederum erhalten werden!

Nach einigen Umformungen, die den Zusammenhang mit der genauen Formel für die Bestimmung der Kreisfrequenzen ω_0 herstellen, läßt sich (26) auch schreiben:

$$(27) \quad (A' - \lambda) \cdot (A'' - \varrho'^2 \lambda) = C' = \frac{36 a^2}{(1 - a)^2} (1 + 2a')^2,$$

wo

$$(28) \quad A' = \frac{12 \cdot \alpha'}{1 - \alpha'}, \quad A'' = \frac{\alpha'}{1 - \alpha'} \cdot (4 + 12 \cdot a'^2 + 12a' + \beta'^* d').$$

Der Wert α' soll wieder das Verhältnis der Stabmasse zur Gesamtmasse darstellen, doch ist dabei die Kopfmasse um einen gewissen Prozentsatz der Stabmasse erhöht, um deren

stellte. Zwei gestrichelte Geraden zeigen den Einfluß von b bei $q=0$, wobei absichtlich krasse Fälle herausgegriffen sind, um den Einfluß zu veranschaulichen. Ebenso ist in Fig. 4 für ein großes Trägheitsmoment bei großem a' und verschwindendem b' der Einfluß von β , d. h. von q bei konstantem l und für $q=90^\circ$ der Einfluß verschiedener Längen erkennbar. Die Stabverhältnisse sind miteingezeichnet, das Massenverhältnis zu

$\alpha = \frac{1}{12}$ gewählt. Man sieht auch, daß bei kleinem Trägheitsradius ($\rho' = 0,007$ würde den Verhältnissen bei ausgeführten Zungen niederer Grundfrequenz entsprechen) der Einfluß von q nicht erheblich, doch merkbar ist. Die Zahlen aus Gl. (16) und aus Gl. (27) stimmen insbesondere für die Grundschiwingung gut überein, so daß man — allerdings bei nicht zu großer Länge — die Gl. (16), sofern es sich um die beiden ersten Kreisfrequenzen handelt, durch Gl. (27) ersetzen kann, wobei Gl. (16) nur für große Kopfmasse also kleines α gilt, wenn nicht $q=0$ ist und wenn nicht b' verschwindet.

c) War bisher, um Gl. (II) zu lösen, die Vereinfachung getroffen, daß $1 - \alpha z = 1$ gesetzt werden kann, soll jetzt der Grenzfall betrachtet werden, daß der Kopf nicht vorhanden ist, daß also $\alpha = 1$ wird. Die Differentialgleichung lautet dann

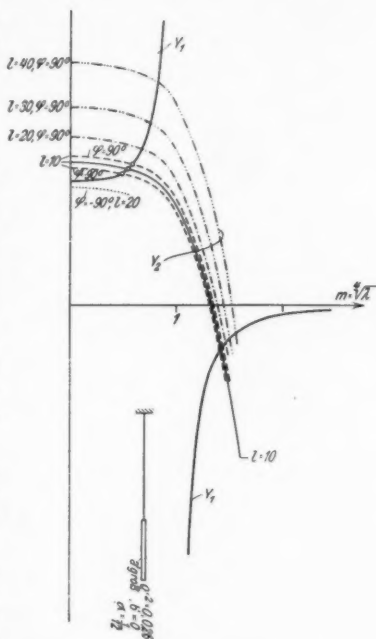


Fig. 4. Einfluß von q und von der Stablänge l bei großem a' und ρ'^2 . Dimensionen für $l=10$ cm in Fig. 3.¹⁾ — Schnitt von Y_1 und Y_2 liefern die m -Werte

1) Um die Figur nicht zu lang werden zu lassen, wurde als Abszisse m und nicht $\lambda = m^4$ aufgetragen.

$$(IV) \quad \frac{d^4 u}{dz^4} - \lambda \cdot u - \beta \cdot \frac{d}{dz} \left[\frac{du}{dz} \cdot (1-z) \right] = 0; \quad \beta = \frac{G_1 l^2}{EJ} \sin \varphi.$$

Die ersten beiden Randbedingungen bleiben erhalten und für $z = 1$ müssen zweite und dritte Ableitung verschwinden. Für $\beta = 0$ ist die Lösung des Problems bekannt:

$$(29) \quad v_0 = (\mathfrak{O} k z - \cos k z) + d \cdot (\mathfrak{S} \sin k z - \sin k z),$$

wo $k^4 = \lambda_0$ aus $\mathfrak{O} k \cdot \cos k = -1$ folgt und wo $d = \frac{\mathfrak{O} k + \cos k}{\mathfrak{S} \sin k + \sin k}$.

Um wenigstens die Richtung der Änderung im Eigenwert λ_0 und für kleine β auch die Änderung selbst zu bestimmen, sei eine in einer früheren Arbeit¹⁾ verwandte Methode benutzt: u und λ werden sich in stetiger Weise bei stetiger Änderung von β ändern, so daß man ansetzen kann:

$$(30) \quad u = v_0 + \sum_{i=1} \frac{\beta^i}{i!} \cdot \frac{\partial^i u}{\partial \beta^i} = v_0 + \sum_{i=1} \beta^i \cdot v_i,$$

$$(31) \quad \lambda = \lambda_0 + \sum_{i=1} \frac{\beta^i}{i!} \cdot \frac{\partial^i \lambda}{\partial \beta^i} = \lambda_0 + \sum_{i=1} \beta^i \cdot \varepsilon_i,$$

wobei die Ableitungen für $\beta = 0$ zu setzen sind und wo an die u, v, λ und ε noch der Index n anzuhängen ist, welcher die Ordnung von Eigenwert und Eigenfunktion angibt. Der Wert ε_1 gibt also an, in welcher Richtung sich der Eigenwert ändert. Führt man den in der genannten Arbeit angegebenen Weg durch, so findet man:

$$(32) \quad \varepsilon_1 = - \int_0^1 \frac{d}{dz} [v_0' \cdot (1-z)] \cdot v_0 \cdot dz = \int_0^1 (1-z) \cdot (v_0')^2 \cdot dz,$$

d. h. also, daß diese Richtungsänderung positiv ist, daß demnach bei positivem β (Stab nach unten) der Eigenwert steigt und bei negativem β (Stab nach oben) der Eigenwert sinkt, wie es ja auch qualitativ beim Stab mit Kopf festgestellt wurde, im Vergleich mit dem Stab, dessen Einspannstelle horizontal gehalten ist. Der Wert β muß naturgemäß unterhalb des „kritischen“ Wertes für die Gleichgewichtslage liegen, wie im Anhang ausgeführt.

Ist β klein, so kann die Reihe für λ nach ε_1 abgebrochen werden, derart, daß $\lambda \approx \lambda_0 + \beta \cdot \varepsilon_1 \approx m^4$. Die Integration liefert:

$$(33) \quad \varepsilon_{n,1} = 2 + k_n \cdot d_n + \frac{1}{2} \cdot d_n^2 \cdot k_n^2,$$

1) „Methode zur angenäherten Lösung von Eigenwertproblemen“. Ann. d. Phys. [5] 8. S. 297 ff.

d. h.

(34)

Der Ein-
gering.
tragen
während
Hätte n
noch hö
bei sehr
Problem

d) v
den Ab-
daueran-
der Ein-
ausmach-
Nimmt
unveränd-
Stab, so
bzw. (II
braucht
um die
halten:

$$(35) \quad \frac{d}{dz}$$

Bei viel
die Gru-
Elastizit-
bei den
kann ab-
man m
für groß-
frequenz
Währen
ergibt,
von π s
Gl. (16),
proporti-
gemäß d
sich für

1) V

d. h.

$$(34) \quad m_n^2 \approx k_n^2 \cdot \sqrt{1 + \beta \cdot \left[\frac{2}{k_n^4} + \frac{d_n}{k_n^3} + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{d_n}{k_n} \right)^2 \right]}.$$

Der Einfluß von β auf die höheren Schwingungen ist demnach gering. Bei dem oben gewählten Stab von 10 cm Länge betragen gegenüber k_1^2 die Abweichungen 2 bzw. -2% , während für m_2^2 die Abweichungen nur $0,3\%$ betragen. Hätte man es mit längeren Stäben zu tun, so müßte man noch höhere Potenzen von β berücksichtigen, eventuell aber bei sehr großen Längen und positivem φ von einem anderen Problem ausgehen.

d) Wenn man nämlich die Gl. (16) betrachtet, welche bei den Abmessungen, wie sie beim Frahmischen Schwingungsdaueranzeiger vorkommen, nach langer Rechnung ergibt, daß der Einfluß der Schwere, d. h. von β nur einige Prozente ausmacht, so wäre sie für diesen Zweck gar nicht so wichtig. Nimmt man jedoch $\varphi = 90^\circ$ und läßt l sehr groß werden bei unverändertem Querschnitt, so würde man kaum noch vom Stab, sondern eher von einem *Seil* sprechen! Die Gl. (I) bzw. (II) vermittelt den Übergang vom Stab zum Seil, man braucht nur den Grenzfall anzunehmen, daß E verschwindet, um die bekannte Gleichung für die Seilschwingungen zu erhalten:

$$(35) \quad \frac{d}{dz} \left[\frac{du}{dz} \cdot (1 - \alpha z) \right] + \lambda \cdot u = 0, \quad \text{wo } \lambda = p^2 = \omega_0^2 \cdot \alpha \cdot \frac{l^3}{g}.$$

Bei vielen Gebilden, die man als Seil anspricht, wird man für die Grundschwingung oder die tieferen Schwingungen die Elastizität vernachlässigen können, für höhere Schwingungen, bei denen die Entfernung zwischen zwei Knoten kurz wird, kann aber die Elastizität nicht mehr vernachlässigt werden; man muß auf Gl. (II) zurückgreifen und findet in Gl. (16) für große Kopfmasse die Bestimmungsgleichung für die Kreisfrequenzen der Schwingung, wobei übrigens $\beta = \beta^*$ wird. Während für die hohen Schwingungen sich bei der Seilgleichung ergibt, daß die Kreisfrequenzen proportional den Vielfachen von π sind gemäß der Gleichung $\operatorname{tg} p = \frac{\alpha}{p}$ ¹⁾, so sind nach Gl. (16), welche die Elastizität berücksichtigt, die Kreisfrequenzen proportional den Quadraten der ungeraden Vielfachen von $\pi/2$ gemäß der limes-Gleichung $\operatorname{Coj} m \cdot \cos m = 1!$ Umgekehrt läßt sich für großes β^* bei kleinem Trägheitsradius für kleine m

1) Vgl. Anm. 7, S. 322 f.

die Gl. (16) mit

$$\frac{m^2}{V\beta^*} = q \text{ vereinfachen in } \cos q = \frac{1}{q} C_1 \sin q - C_2,$$

wobei die C Konstante sind, welche die einzelnen Parameter enthalten. Für große β würde C_2 sehr klein werden, doch nähert sich C_1 nicht dem Wert $1/\alpha$, was eine praktische Übereinstimmung mit der transzendenten Gleichung für die Seilschwingung zeigen würde, zumal $\omega_0^2 = q \frac{g}{l \cdot \alpha}$ geschrieben werden kann.

Man kann auch keine genaue Übereinstimmung erwarten, da man bei der Seilgleichung die Masse als punktförmig angesehen hat, während bei der genaueren Gleichung das nicht angenommen werden kann.

Man erkennt auch, wenn man die übliche Ableitung der Seilgleichung verfolgt, daß man das mittlere Glied in der Gl. (II) hätte dadurch einführen können, indem man die durch die Gewichtskomponente hervorgerufene Zug- oder Druckspannung eingeführt hätte, die man unter Vernachlässigung von αz als konstant angenommen hat. Wenn man z. B. die Schwingungen von Hohlseilen bei Stromfernleitungen betrachtet, so darf man die gewöhnliche Seilgleichung nicht nehmen, sondern muß Gl. (II) nehmen, indem man statt $G \cdot \sin \varphi$ die konstante Spannung Z im Seil einführt, so daß für die Schwingungszahlen, insbesondere für die höheren sich andere Werte ergeben als man nach der Seilgleichung erwarten dürfte.

Will man den Einfluß des Gliedes β in Gl. (II) für sehr große Werte β , aber für den Stab ohne Kopf ($\alpha = 1$) feststellen, so könnte man von Gl. (35) ausgehen und sie sich gestört denken durch das Glied $-\frac{1}{\beta^*} \cdot u^{IV}$ und die oben bereits unter c) angewandte Näherungsmethode anwenden, wobei allerdings nur die Randbedingungen $u(0) = 0$ und $u(1)$ endlich, was $u'(1) = 0$ bedeutet, erfüllt werden können. Doch würde es zu weit vom Wege abführen, auch hierauf noch einzugehen.

III. Erzwungene Schwingungen, Sonderfälle

Kehren wir nunmehr zu Gl. (I) zurück, d. h. also zu den erzwungenen Schwingungen, so sind zwei Fragen wesentlich: Wann tritt Resonanz ein, d. h. wann werden die Auslenkungen der Zungen sehr groß, und wie verhält sich die Auslenkung zur Erregung, wenn man zunächst bei der Voraussetzung kleiner Ausschläge bleibt. Tatsächlich treten ja in der Resonanz bei nicht zu kleiner Erregung Ausschläge auf,

die en-
mehr g-
scheinu-
mehr
Massen
starr ge-
die Kr-
gleich
sonanz

Es
a)
und $\sigma(t)$
Schwin-
lauben,

(36) $\frac{d^4}{dt^4}$

wo λ d-
ersetzt
die Au-
Nachre-

b)
und F
gewich-
mit σ^2
klein i-
gesetzt

(37) {

Selbst
einem
von β^*
blick
eine ä-
wie un-
daß d-
bleibt.

c)
schwin-
daß $\alpha =$
Formeln

1)

Am

die endlich sind, jedoch der Annahme der Kleinheit nicht mehr genügen. Dann tritt erstens die Dämpfung in Erscheinung, für die dann ein lineares Gesetz (vgl. IV) nicht mehr angenommen werden kann, außerdem vollführt ein Massenteilchen dann nicht mehr eine Bewegung nur quer zur starr gedachten Stabachse, sondern auch in ihrer Richtung und die Krümmung des Stabes kann nicht mehr ohne weiteres gleich $\partial^2 y / \partial x^2$ gesetzt werden. Doch ist die Lage der Resonanz dadurch wenig beeinflusst, wie Versuche ergeben.¹⁾

Es seien einige Sonderfälle herausgegriffen:

a) Es sei nur die Quererregung vorhanden, d. h. $F(t)$ und $\sigma(t)$ mögen verschwinden. Dann bleibt für die erzwungenen Schwingungen, welche den Ansatz $y = u(x) \cdot \cos(\omega t - \epsilon_1)$ erlauben, die Gleichung:

$$(36) \quad \frac{d^4 u}{dx^4} - \lambda \cdot u - \beta \cdot \frac{d}{dz} \left[\frac{du}{dz} \cdot (1 - \alpha z) \right] = M_1 \cdot l^3 \cdot f \cdot \frac{\omega^2}{E \cdot J},$$

wo λ denselben Bau hat wie in Gl. (II), nur muß ω_0 durch ω ersetzt werden. Resonanz tritt ein, wenn $\omega = \omega_0$ wird, und die Ausschläge u sind proportional f , wie man leicht durch Nachrechnen findet.

b) Es sei nur die Dreherregung vorhanden, d. h. $f(t)$ und $F(t)$ verschwinden. Für die Schwingungen um die Gleichgewichtslage reduziert sich Gl. (I) auf die folgende, wobei das mit σ^2 behaftete Glied ganz fortgelassen ist, da es relativ klein ist, indem σ selbst und auch y ja als klein vorausgesetzt sind:

$$(37) \quad \left\{ \begin{aligned} &\frac{\partial^4 y}{\partial z^4} + \frac{\lambda}{\omega^2} \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} - \beta^* \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial y}{\partial z} \cdot (1 - \alpha z) \right] \\ &\quad \cdot [\sin \varphi - \cos \varphi \cdot \sigma(t)] - l \cdot \sigma(t) \cdot [\lambda z - \alpha \cdot \beta] = 0. \end{aligned} \right.$$

Selbst für $\varphi = 0$ tritt der dritte Summand auf, behaftet mit einem zeitlich variablen Faktor, dessen Bedeutung wesentlich von β^* abhängt. Vernachlässigt man hier — um einen Überblick zu bekommen — die Glieder mit β ganz, zumal unter d) eine ähnliche Gleichung behandelt wird, so findet man wieder, wie unter a), daß Resonanz auftritt, wenn $\omega = \omega_0$ wird und daß der Ausschlag der Zunge an einer Stelle proportional σ bleibt.

c) Formelmäßig sei dieses für den Fall belegt, daß φ und β^* verschwinden, daß Quererregung und Dreherregung zusammenwirken und daß $\alpha = 1$ sei, daß also kein Kopf vorhanden sei — dies nur um die Formeln nicht unübersichtlich werden zu lassen. Für den Gesamtausschlag

1) Vgl. Anm. 7, S. 346.

$$U(x, t) = y(x, t) + \sigma(t) \cdot x + f(t)$$

findet man am Ende, also für $x = l$ die folgende Formel:

$$(38) \quad U(l, t) = \sqrt{f^2 \cdot p^2 + \sigma^2 \cdot q^2 + 2 \cdot \overline{f\sigma} \cdot p \cdot q \cdot \cos(\omega t - \varepsilon_4)},$$

wo

$$\overline{f\sigma} = f_1 \sigma_1 + f_2 \sigma_2 \quad [\text{vgl. auch Gl. (6)}], \quad \text{tg } \varepsilon_4 = \frac{f_2 p + \sigma_2 q}{f_1 p + f_2 q},$$

und mit $\lambda = m^4$

$$p = \frac{\cos m + \cos m}{1 + \cos m \cdot \cos m}, \quad q = \frac{g}{\omega^2} \cdot (1 - p) + \frac{l}{m} \cdot \frac{\sin m + \sin m}{1 + \cos m \cdot \cos m}.$$

Über die Resonanz gilt das oben Gesagte, jedoch ist der Ausschlag U von einer Kombination der Erregungen σ und f abhängig, einer Kombination, die bei vorhandener Kopfmasse noch komplizierter würde. Würde man also z. B. auf experimentellem Wege prüfen, in welcher Weise der Ausschlag U in der Resonanz abhängt von der Quererregung $f(t)$, vorausgesetzt, daß dabei auch nur diese vorhanden ist, so kann man trotzdem bei einem solchen geeichten Stab, der an anderer Stelle z. B. an einer Maschine angebracht wird, aus den Ausschlägen, die er in der Resonanz macht, keine Rückschlüsse auf die verursachende Erregung in der Querrichtung machen, da ja die Dreherregung hinzukommt! Man kann höchstens roh schließen, ob die Erregungen groß oder klein sind.

d) Nehmen wir nunmehr den dritten Sonderfall: Es sei nur die Längserregung vorhanden, $f(t)$ und $\sigma(t)$ mögen verschwinden. Dann reduziert sich (I) auf:

$$(39) \quad \left\{ \frac{\lambda}{\omega^2} \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} - \beta^* \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial y}{\partial z} (1 - \alpha z) \right] \right. \\ \left. \cdot \left[\sin \varphi + \frac{\omega^2}{g} \cdot F(t) \right] \right\} = 0.$$

Selbst für $\varphi = 0$ tritt also der letzte Summand mit einem zeitlich veränderlichen Faktor auf, der nicht ohne weiteres vernachlässigt werden kann, da er den Faktor ω^2 enthält. So würde z. B. bei den oben als Beispiel gewählten Stäben und bei einer Maschinendrehzahl $n = 3000 \text{ min}^{-1}$, was $\omega = 100 \cdot \pi$ bedeutet, der Wert von $\frac{\beta^* \cdot \omega^2}{g}$ ungefähr 130 betragen. —

Trifft man also hier auf eine partielle Differentialgleichung mit periodischen Koeffizienten, so führt auch das Näherungsverfahren unter II b auf zwei gewöhnliche Differentialgleichungen, deren eine einen zeitlich periodischen Koeffizienten enthält. — Faßt man Gl. (39) weiter, indem man daran denkt, daß für große Länge und für $\varphi = 90^\circ$ dadurch ja die Seilschwingungen dargestellt sind, so ist gleichzeitig mit der Frage, ob durch die Längserregung große Biegungsschwingungen auftreten können, auch diese für Seilschwingungen wichtige Frage erörtert.

Ist
trachtet
wird au
Potenz
sei der
(40)
und es

mit D
(41)
deren
schwin
(42)

wenn
wenn
für di
höhere
an, da
Koeffiz
Differ

(43) {

Entspr
der re
mande
multip
quenz
gleich
entspr
die L
Hätte
heißer

1
nicht s

Ist aber — wenn wir nur die Erregung $F_2 \sin \omega t$ betrachten und $F_1 = 0$ annehmen — F_2 hinreichend klein, so wird auch der Faktor $K = \frac{\beta^* \cdot \omega^2}{g} \cdot F_2$ klein, so daß höhere Potenzen von K vernachlässigt werden könnten. Deswegen sei der Ansatz gemacht:

$$(40) \quad y = \sum K^i \cdot U_i(z, t), \quad i = 0, 1, 2 \dots,$$

und es sei der Einfachheit halber die Operation

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial y}{\partial z} (1 - \alpha z) \right]$$

mit $D(y)$ bezeichnet. Für $i = 0$ hat man dann mit $\frac{\lambda}{\omega^2} = \lambda'$:

$$(41) \quad \lambda' \cdot \frac{\partial^2 U_0}{\partial t^2} + \frac{\partial^4 U_0}{\partial z^4} + \beta \cdot D(U_0) = 0,$$

deren Lösung mit den Eigenfunktionen $u_{n,0}(z)$ der Eigenschwingung (Eigenwert $\lambda_{n,0}$) geschrieben werden kann:

$$(42) \quad U_0 = \sum_n A_{n,0} \cdot u_{n,0} \cdot \cos \omega_{n,0} t,$$

wenn für $t = 0$ die Geschwindigkeit des Stabes Null ist und wenn die Anfangsgestalt für $t = 0$ gegeben ist. Nimmt man für diese z. B. die Gleichgewichtsform an, so werden die höheren Koeffizienten sehr klein, nimmt man jedoch zunächst an, daß $U_0(z, 0) = A_{1,0} \cdot u_{1,0}$ ist, so verschwinden die übrigen Koeffizienten. Dann erhält man für $i = 1$, wenn wir den Differentialausdruck von der Form (41) mit $L(U)$ bezeichnen:

$$(43) \quad \begin{cases} L(U_1) = A_1 \cdot D(u_{1,0}) \cdot \cos \omega_{1,0} t \cdot \sin \omega t \\ \quad = \frac{1}{2} A_1 \cdot D(u_{1,0}) \cdot [\sin(\omega + \omega_{1,0}) t + \sin(\omega - \omega_{1,0}) t]. \end{cases}$$

Entsprechend den beiden zeitlich periodischen Funktionen auf der rechten Seite besteht der Ansatz für U_1 aus zwei Summanden, deren jeder ein Produkt aus einer Funktion von z multipliziert mit der zeitlichen Erregung von der Frequenz $\omega \pm \omega_{1,0}$. Dann bleiben zwei gewöhnliche Differentialgleichungen übrig, deren rechte Seite die dem Eigenwert $\lambda_{1,0}$ entsprechenden Funktionen enthält. Daraus findet man, daß die Lösung über alle Grenzen wächst, wenn $\omega = \omega_k = 2 \cdot \omega_{1,0}$.¹⁾ Hätte man auch noch $u_{2,0}$ usw. berücksichtigt, so müßte es heißen $\omega_k = 2 \cdot \omega_{p,0}$, wo $p = 1, 2, 3 \dots$. Doch sind diese

1) Die formelmäßige Durchrechnung sei hier der Länge wegen nicht angegeben.

Resonanzen, da ja die Koeffizienten $A_{p,0}$ mit zunehmendem p kleiner werden, nicht so ausgeprägt.

Ist β^* , z. B. beim Seil, sehr groß, so wird $\omega_{1,0}$ klein, so daß K^2 für ω_k doch klein bleibt und eine Nichtberücksichtigung der höheren Potenzen berechtigt bleibt.

Will man jedoch diese noch berücksichtigen, so würde die zweite Potenz von K liefern:

$$\omega_k = \frac{1}{2} \omega_{1,0} \quad \text{und} \quad \omega_k = \frac{3}{2} \omega_{1,0},$$

worin gegebenenfalls der Index 1 durch den Index p ersetzt werden könnte.

Schließlich würde die dritte Potenz noch liefern

$$\omega_k = \frac{5}{2} \omega_{1,0} \quad \text{und} \quad \omega_k = \frac{5}{6} \omega_{1,0}.$$

Durch dieses Annäherungsverfahren würde man also an sich eine ganze Reihe von Resonanzen erhalten, wobei jedoch wesentlich nur die erste Potenz von K in Frage kommt, so daß eine Resonanz vorliegt bei einer erregenden Frequenz von der doppelten Größe der Grundeigenfrequenz eventuell auch der höheren Eigenfrequenzen.

e) Wenn auch bekanntlich die Frequenzen für die Längsschwingungen sehr hoch liegen, so seien doch die Ergebnisse mitgeteilt, da ja die gewonnenen Formeln auf lange Stäbe, auf „Seile“ übertragen werden können und die Frequenzen bei wachsender Stablänge sinken.

a) Hat man nur die Längserregung $F(t)$, so findet man mit der bekannten Differentialgleichung für die Längsschwingungen von Stäben für die Dehnung $\zeta(x, t)$ vermehrt um die Erregung $F(t)$, also den Gesamtausschlag $U_L(x, t)$:

$$(44) \quad U_L = F \cdot \left(a_1 \cdot \sin \frac{kx}{l} + \cos \frac{kx}{l} \right) \cdot \cos(\omega t - \varepsilon_s),$$

wo

$$k^2 = \frac{\gamma \cdot l^2 \cdot \omega^2}{E \cdot g}$$

und

$$a_1 = \frac{\alpha \cdot \sin k + (1 - \alpha) \cdot k \cdot \cos k}{\alpha \cdot \cos k - (1 - \alpha) \cdot k \cdot \sin k}.$$

Für diejenigen Werte k , bei denen U über alle Grenzen wächst, hat man die transzendente Gleichung:

$$(45) \quad \operatorname{tg} k_{kr} = \frac{\alpha}{(1 - \alpha) \cdot k_{kr}},$$

wo

$$\lim k_{kr} = n \cdot \pi.$$

Der tiefste Wert ω , für den dies bei dem Stab mit den obigen Abmessungen eintritt, liegt bei

woraus
 β
kleinen
odische

$d M_1$

wenn
Änder
für die
teilchen

(46)

wo

$\bar{k} = 2 k$
 $\cos^2(\omega$
wenn

d. h. f.
erregu

I
so er
Reson
den v
man,
bei E
von d
stimm
sprich

V
linear
ander
tracht
durch
teilch
gesch
Größe
nahm

$$\omega_{kr.} = 3000 \cdot \left(\frac{10}{l} \right) = 3000,$$

woraus man den Einfluß der Länge erkennt.

β) Hat man nur die Dreherregung $\sigma(t)$, so wirkt von der an sich kleinen Normalbeschleunigung her auf jedes Massenteilchen eine periodische Kraft:

$$d M_1 \cdot x \cdot \sigma^2 \cdot \cos^2(\omega t - \varepsilon_3) = d M_1 \cdot x \cdot \sigma^2 \cdot \frac{1}{2} \cdot [\cos(2\omega t - 2\varepsilon_3) - 1],$$

wenn man nicht auch noch die durch die kleinen Dehnungen bedingte Änderung der Normalbeschleunigung hinzufügen will. Dann findet man für die durch diese Erregung hervorgerufenen Gesamtwege eines Massenteilchen an der Stelle x :

$$(46) \quad U_L = \zeta_0(x) + \frac{\sigma^2}{8 \cdot \bar{k}} \cdot \left(a_2 \sin \frac{\bar{k} x}{l} + x \right) \cdot \cos(2\omega t - 2\varepsilon_3),$$

wo

$$a_2 = \frac{l \cdot \alpha - \alpha \cdot (1 - \alpha)}{(1 - \alpha) \cdot \bar{k} \cdot \sin \bar{k} - \alpha \cdot \cos \bar{k}},$$

$\bar{k} = 2k$ und $\zeta_0(x)$ eine ω^2 proportionale durch die Zerlegung von $\cos^2(\omega t - \varepsilon_3)$ formal gewonnene Dehnung bedeutet. Resonanz tritt ein, wenn

$$\operatorname{tg} \bar{k}_{kr.} = \frac{\alpha}{(1 - \alpha) \cdot \bar{k}_{kr.}},$$

d. h. für die halb so großen Werte ω , wie man sie bei der reinen Längserregung hat.

Denkt man sich nunmehr alle Einflüsse zusammenwirkend, so erkennt man, daß die verschiedensten Möglichkeiten für Resonanz gegeben sind und daß die Ausschläge des Kopfes von den verschiedenartigsten Erregungen herrühren. Auch bemerkt man, wenn z. B. das Glied $L(t)$ in Gl. (I) betrachtet wird, daß bei Einzelerregungen von der Frequenz ω doch Schwingungen von der Frequenz 2ω auftreten können, so daß bei einer bestimmten Drehzahl der Maschine gelegentlich eine Zunge anspricht, deren Eigenfrequenz doppelt so hoch liegt!

IV. Einfluß linearer Dämpfung

Wenn auch in der Resonanz selbst die Annahme einer linearen Dämpfung nicht ausreicht, so sei doch, um einige andere wichtige Dinge festzustellen, die Einwirkung dieser betrachtet. Als Dämpfung kommen in Frage die äußere, d. h. durch Luftwiderstand bedingte, deren Wirkung auf das Massenteilchen in einer die Bewegung hemmenden, der Absolutgeschwindigkeit proportional gesetzten Kraft besteht, von der Größe $k_a \cdot \frac{\partial y}{\partial t}$, da $\frac{dy}{dt} = \frac{\partial y}{\partial t} + \frac{\partial y}{\partial x} \cdot \frac{dx}{dt}$ und $\frac{dx}{dt}$ unter Annahme kleiner Eigenschwingungen verschwindet; außerdem die

innere Dämpfung, die durch Reibung der inneren Teilchen gegeneinander entsteht und der Relativgeschwindigkeit dieser Teilchen proportional gesetzt werden soll. Um ihren Beitrag zu finden, sei von der üblichen Ableitung der Biegelinie ausgegangen (vgl. Fig. 5), indem ein sehr kleines Teilchen von der kleinen Länge δx aus dem Stab herausgegriffen sei. Die Ebene $A'B'$ hat sich gegenüber der Ebene AB um den

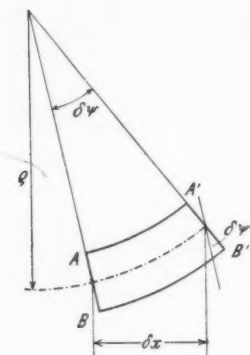


Fig. 5. Wirkung der inneren Dämpfung am sehr kleinen Massenelement

Moment an den Schnittstellen des Massenteilchens von der Länge Δx ein, so hat man schließlich die Differentialgleichung:

$$(V) \frac{\gamma \cdot F \cdot l^4}{E \cdot g \cdot J} \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + \frac{\partial^4 y}{\partial z^4} + \frac{k_i}{E} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial^4 y}{\partial z^4} \right) + \frac{k_a \cdot l^4}{E \cdot J} \cdot \frac{\partial y}{\partial t} = 0^1),$$

oder

$$a_1 y_{tt} + y_{zzzz} + a_2 y_{tzzzz} + a_3 y_t = 0.$$

1) Einfluß der Schwere vernachlässigt.

Winkel $\delta x / \rho$ gedreht, so daß die Faser im Abstände η von der neutralen Faser gegenüber dem entsprechenden Punkt der Ebene AB die Relativgeschwindigkeit

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \eta \cdot \delta x \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{\rho} \right) \approx \eta \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right) \cdot \delta x$$

besitzt. Auf das Flächenelement dF wirkt somit eine Dämpfungskraft

$$K_i = k_i \cdot \frac{\partial \eta}{\partial t} \cdot dF,$$

die in der in der Fig. 5 angegebenen Richtung wirkt. Das Moment dieser Elementarkräfte hat dann schließlich die Größe

$$M_i = k_i \cdot J \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial x^2 \partial t},$$

wenn es auf die Längeneinheit bezogen wird; k_i ist eine Materialkonstante von der gleichen Dimension kgseccm^{-2} , wie k_a . Führt man wie unter (I) dieses

Nimmt an, so

(47)

so daß

(48)

Fig. 6. (Gebie

welch und d

(49)

für d

(50)

wo m

und

so da

Nimmt man als Lösung eine lineare Kombination von $y = Z(z) \cdot T(t)$ an, so folgt, daß

$$(47) \quad \frac{Z^{IV}}{Z} = - \frac{a_1 \dot{T} + a_2 \ddot{T}}{a_2 \dot{T} + T} = \text{const} = \lambda = m^4,$$

so daß die beiden gewöhnlichen Differentialgleichungen folgen:

$$(48) \quad Z^{IV} - \lambda \cdot Z = 0,$$

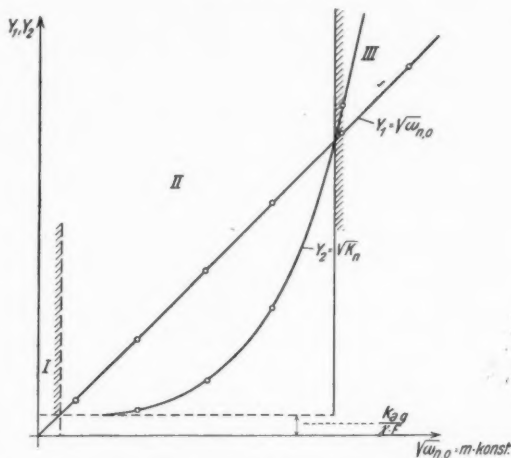


Fig. 6. Schaubild für periodische Dämpfung (Gebiet II) und aperiodische (Gebiete I und III). — Nullkreise entsprechen den diskreten Werten von $\omega_{n,0}$ beim Stab ohne Kopf. Dämpfung groß angenommen!

welche in oben unter (II) behandelter Form die Eigenfunktionen u_n und die Eigenwerte λ_n liefert, und

$$(49) \quad a_1 \ddot{T} + (a_3 + \lambda \cdot a_2) \cdot \dot{T} + \lambda \cdot T = 0,$$

für die als Lösung folgt:

$$(50) \quad T_n = e^{-K_n t} \cdot (A_n \cos \omega_n' t + B_n \sin \omega_n' t),$$

wo mit $\omega_{n,0}$ als Kreisfrequenz der ungedämpften Schwingung

$$K_n = \frac{1}{2} \left[\frac{k_a \cdot g}{\gamma \cdot F} + (\omega_{n,0})^2 \cdot \frac{k_i}{E} \right]$$

und

$$(\omega_n')^2 = (\omega_{n,0})^2 - (K_n)^2,$$

so daß die Gesamtlösung geschrieben werden kann:

$$y = \sum_{n=1}^{\infty} T_n \cdot u_n,$$

wobei A_n und B_n aus den Anfangsbedingungen folgen.

Was hierbei besonders ins Auge fällt, ist das stärkere Abklingen der höheren Schwingungen, da K_n wächst mit dem Quadrat der Frequenz der ungedämpften Schwingung, also etwa mit der vierten Potenz der ungeraden Zahlen; ja von einem gewissen n ab tritt eine aperiodische Dämpfung ein, nämlich dann wenn ω_n' imaginär wird. Der Grenzfall ist $\omega_n' = 0$, so daß der entsprechende Wert ω_n aus $\omega_{n,0} = K_n$ gewonnen werden kann. Fig. 6 veranschaulicht das, indem K_n als Funktion von ω_0 aufgetragen ist — an sich kommen davon nur einzelne Punkte in Frage, die den Werten n entsprechen. Bei starker äußerer Dämpfung kann auch bei ganz niederer Frequenz diese aperiodisch wirken.¹⁾

Bei den erzwungenen Schwingungen sei kurz der Weg angedeutet, unter der Annahme, daß nur eine Quererregung von der Form $f_2 \sin \omega t$ vorhanden ist. Dann findet man für den Gesamtausschlag

$$U(z, t) = u(z) \cdot \sin \omega t + v(z) \cdot \cos \omega t,$$

wobei u und v durch die beiden folgenden Differentialgleichungen bestimmt sind:

$$(51) \quad u^{IV} - \lambda \cdot u - q_a \cdot v - q_i \cdot v^{IV} = 0,$$

$$(52) \quad v^{IV} - \lambda \cdot v + q_a \cdot u + q_i \cdot u^{IV} = 0,$$

wenn λ dasselbe wie in Gl. (36) bedeutet und

$$q_a = \frac{k_a \cdot \omega \cdot l^4}{E \cdot J}, \quad q_i = \frac{k_i \cdot \omega}{E}.$$

Der Ansatz $u = C' \cdot e^{\sigma' z}$, $v = C'' \cdot e^{\sigma'' z}$ liefert für σ' die acht Werte:

$$\pm \alpha' \pm i \cdot \beta', \quad \pm \beta' \pm i \cdot \alpha',$$

wenn $i^2 = -1$,

$$\alpha' = \sqrt[4]{r'} \cdot \cos \frac{\psi}{4}, \quad \beta' = \sqrt[4]{r'} \cdot \sin \frac{\psi}{4}, \quad \operatorname{tg} \psi = \frac{\lambda \cdot q_i + q_a}{\lambda - q_a \cdot q_i},$$

$$r' = \sqrt{\frac{\lambda^2 + q_a^2}{1 + q_i^2}},$$

so daß

$$u(z) = \sum_{i=1-8} C_i' \cdot e^{\sigma_i' z}$$

und

$$v = \sum_{i=1-8} C_i'' \cdot e^{\sigma_i'' z}.$$

1) In Fig. 6 ist als Nullwert für Y_2 einzutragen $\sqrt{\frac{k_a g}{2 \gamma F}}$.

Die Ko
Differen
acht Ko
für u u
umstän
für z =

(53)

wo

I
beding
langw
einfac
würde
I
keine
v nich
(vgl. A
keine
stehen
gedän
beoba
versch
Dämp
bei d
ander

einfac
von
er ni
auf d
nisch
insbe
gesta

lage

(A 1)

Die Konstanten C'' sind aus einer der beiden u und v verbindenden Differentialgleichung durch die C' ausdrückbar, so daß also insgesamt acht Konstanten zu bestimmen sind vermöge der vier Randbedingungen für u und für v . Die weitere Ausrechnung wird jedoch schon ziemlich umständlich; so wird bei Erfüllung der beiden ersten Randbedingungen für $z = 0$:

$$(53) \quad \begin{cases} u = f_2 \cdot (\bar{u} + A_1 \varphi_1 + A_2 \varphi_2 + A_3 \varphi_3 + A_4 \varphi_4), \\ v = f_2 \cdot (\bar{v} - A_1 \varphi_4 + A_2 \varphi_3 - A_3 \varphi_2 + A_4 \varphi_1), \end{cases}$$

wo

$$\begin{aligned} \bar{u} &= \cos \beta' z \cdot \cos \alpha' z, & \bar{v} &= \sin \beta' z \cdot \sin \alpha' z, \\ \varphi_1 &= \cos \alpha' z \cdot \cos \beta' z - \cos \beta' z \cdot \cos \alpha' z, \\ \varphi_2 &= \sin \alpha' z \cdot \cos \beta' z - \cos \beta' z \cdot \sin \alpha' z, \\ \varphi_3 &= \cos \alpha' z \cdot \sin \beta' z - \sin \beta' z \cdot \cos \alpha' z, \\ \varphi_4 &= \sin \alpha' z \cdot \sin \beta' z + \sin \beta' z \cdot \sin \alpha' z. \end{aligned}$$

Die vier Konstanten A müssen dann aus den Randbedingungen für $z = 1$ bestimmt werden, was naturgemäß langwierige Ausdrücke ergeben würde, sogar wenn zur Vereinfachung z. B. $\partial y / \partial z$ und y selbst für $z = 1$ verschwinden würden, weswegen hier auf die Angabe verzichtet werden soll.

Doch können wir aus der Form von U schließen, daß keine eigentlichen Knotenpunkte auftreten können, da u und v nicht zusammen verschwinden. Tatsächlich zeigen Versuche (vgl. Anm. 9), daß bei den Resonanzen höherer Ordnung keine eigentlichen Knoten, sondern mehr Knotengebiete entstehen, deren Mitte etwa dem Knoten entspricht, der bei ungedämpfter Schwingung erwartet werden darf. Andererseits beobachtet man aber, daß die Resonanzlage nicht wesentlich verschoben ist, so daß der Schluß berechtigt ist, daß die Dämpfungskonstanten nicht erheblich sein können bei dem bei den Zungen gewöhnlich verwandtem Material. Wesentlich anders liegen die Verhältnisse bei stark dämpfendem Material.

Mag der Frahmische Schwingungsdaueranzeiger noch so einfach erscheinen — und unter der Annahme eines Systems von einem Freiheitsgrade, wie es gewöhnlich geschieht, bietet er nichts wesentliches —, so zeigt doch ein genaues Eingehen auf die Bewegungsvorgänge, welche verschiedenartigste mechanische und schwingungstechnische Fragen bei ihm auftreten, insbesondere auch Fragen, die andere Probleme mitzuerledigen gestatten.

Anhang

(Gleichgewichtslage)

a) Bei großer Kopfmassse erhält man aus (I) für die Gleichgewichtslage die Gleichung

$$(A1) \quad y_0^{IV} - \beta \cdot y_0'' = - \cos \varphi \cdot \frac{\gamma \cdot F \cdot l^4}{E \cdot J}$$

und die Randbedingungen für $z = 1$, d. h. $x = l$:

$$(A2) \quad \frac{E \cdot J}{l^3} \cdot y_0''' - G_2 \cos \varphi = 0,$$

$$(A3) \quad \frac{E \cdot J}{l^3} \cdot y_0'' + G_2 (a \cos \varphi + b \sin \varphi) + G_2 y_0' (a' \sin \varphi - b' \cos \varphi) = 0.$$

α) Ist β positiv, so erhält man die folgende Gleichung für die Gleichgewichtslage:

$$(A4) \quad y_0 = A_1 (\mathfrak{Cof} \sqrt{\beta} z - 1) + A_2 (\mathfrak{Sin} \sqrt{\beta} z - \sqrt{\beta} z) + \alpha \cdot l \cdot \operatorname{ctg} \varphi \cdot \frac{z^2}{2},$$

wo

$$A_1 = \frac{l}{\beta \sqrt{\beta}} \cdot \frac{\beta^* (1 - \alpha) \cos \varphi \cdot \mathfrak{Sin} \sqrt{\beta} + C' \cdot \mathfrak{Cof} \sqrt{\beta} - d' \cos \varphi \cdot \beta^{*2} (1 - \alpha)^2}{\sqrt{\beta} + \beta^* \cdot d' \cdot \mathfrak{Sin} \sqrt{\beta} \cdot (1 - \alpha)},$$

$$A_2 = \frac{l}{\beta \sqrt{\beta}} \cdot \frac{\beta^* (1 - \alpha) \cos \varphi \cdot \sqrt{\beta} \cdot \mathfrak{Cof} \sqrt{\beta} + C' \cdot \mathfrak{Sin} \sqrt{\beta}}{\sqrt{\beta} + \beta^* \cdot d' \cdot \mathfrak{Sin} \sqrt{\beta} \cdot (1 - \alpha)},$$

$$C' = \beta \cdot \delta + \beta^{*2} (1 - \alpha)^2 \cdot d' \cos \varphi, \quad \delta = \alpha \operatorname{ctg} \varphi + \beta^* (1 - \alpha) (\alpha d' \operatorname{ctg} \varphi + h'),$$

$$h' = a' \cos \varphi + b' \sin \varphi, \quad d' \text{ vgl. Gl. (III a).}$$

Was hierbei wesentlich interessiert, ist die Frage nach einer labilen Gleichgewichtslage, die dadurch angezeigt wird, daß der Nenner von A_1 bzw. A_2 verschwindet. Soll eine stabile Gleichgewichtslage vorhanden sein, so muß sein:

$$\sqrt{\beta} + \beta^* \cdot (1 - \alpha) \cdot d' \cdot \mathfrak{Sin} \sqrt{\beta} > 0,$$

das Gleichheitszeichen würde die labile Gleichgewichtslage anzeigen.

Ist z. B. $\varphi = 90^\circ$, so ist diese Bedingung ohne weiteres erfüllt, für $a' = 0$ würde sich dann naturgemäß $y_0 = 0$ ergeben.

β) Ist φ negativ also auch β , so ist die Lösung für die Gleichgewichtslage, wenn im folgenden β absolut zu nehmen ist:

$$(A6) \quad y_0 = B_1 (1 - \cos \sqrt{\beta} z) + B_2 (\sqrt{\beta} - \sin \sqrt{\beta} z) - \alpha \cdot l \cdot \operatorname{ctg} \varphi \cdot \frac{z^2}{2},$$

dabei wird B_1 aus A_1 erhalten, indem man die Hyperbelfunktionen durch die trigonometrischen ersetzt, β absolut versteht, sonst für φ den negativen Wert setzt und die Vorzeichen der beiden letzten Glieder im Zähler vertauscht, während B_2 ebenso aus A_2 durch Einsetzen der trigonometrischen Funktionen usw. folgt, ohne daß aber im Zähler die Vorzeichen sich ändern. Es muß dann für eine stabile Gleichgewichtslage sein:

$$(A7) \quad \sqrt{\beta} + \beta^* \cdot (1 - \alpha) \cdot d' \cdot \sin \sqrt{\beta} > 0.$$

Für $\varphi = -90^\circ$ müßte demnach sein:

$$(1 - \alpha) \cdot \sqrt{\beta^*} \cdot \sin \sqrt{\beta^*} \cdot a' < 1,$$

wodurch bei gegebenem a' und α die „kritische“ Länge bestimmt werden kann.

γ) Man könnte an sich die kritische Lage für $\varphi = 0$ aus den Gl. (A5) oder (A7) durch Übergang zu kleinen Werten φ und β finden, doch sei der Vollständigkeit halber hierfür noch die Form der Gleichgewichtslage angegeben, die aber auch dann gilt, wenn die Kopf- im Verhältnis zur Stabmasse nicht groß ist:

$$(A8) \quad y_0 = l \cdot \beta^* \cdot \left(-\alpha \cdot \frac{z^4}{24} + \frac{z^3}{6} + c \cdot z^2 \right),$$

wo

$$c = -\frac{1}{4} \cdot \frac{2 - b'(1-\alpha) \cdot \beta^*}{1 - b'(1-\alpha) \cdot \beta^*} - \frac{a'(1-\alpha)}{1 - b'(1-\alpha) \cdot \beta^*} + \frac{\alpha}{12} \cdot \frac{3 - b'(1-\alpha) \cdot \beta^*}{1 - b'(1-\alpha) \cdot \beta^*}.$$

Es muß also der Nenner größer als Null sein. Diese Bedingung ist übrigens dieselbe, welche unter (IIc) gefunden wurde und heißt nichts anderes, als daß das Moment der Schwere nicht größer sein darf als das elastische Rückstellmoment.

Bei der Schwingungsgleichung hätte sich das darin geäußert, daß die eine Frequenz imaginär geworden wäre, d. h. y oder der Drehwinkel ϑ die Form gehabt hätten

$$y = A \cdot \cos \omega_1 t + B \cdot \sin \omega_1 t + C \cdot \cos(\omega_2 t - \epsilon),$$

d. h. daß diese mit der Zeit zunehmen bei überlagerter Schwingung.

Natürlich wird in diesen „kritischen“ Fällen der Wert y_0 nicht unendlich, sondern es wird sich eine stabile Gleichgewichtslage einstellen, die jedoch nicht mehr mit der Annahme kleiner Auslenkungen erfaßt werden kann.

δ) Hat der Stab keine Kopfmassse, so könnte eine labile Gleichgewichtslage nur eintreten für einen negativen Winkel φ . Sind wieder im folgenden β wie φ absolut verstanden, so lautet die Gleichung für die Gleichgewichtslage:

$$(A9) \quad y_0^{IV} + \beta \cdot \frac{d}{dz} [y_0'(1-z)] = -\cos \varphi \cdot \frac{\gamma \cdot F \cdot l^4}{E \cdot J} = -\cos \varphi \cdot l \cdot \beta^* = -k.$$

Die Integration liefert unter Berücksichtigung der Randbedingungen mit Hilfe der Besselschen Funktion nach längerer Rechnung¹⁾:

$$(A10) \quad \left\{ \begin{aligned} y_0 &= l \cdot \operatorname{ctg} \varphi \cdot \left[-z + \frac{1}{J_{-1/2} \left(\frac{2}{3} \sqrt{\beta} \right)} \cdot \int_0^z \sqrt{1-\zeta} \right. \\ &\quad \left. \cdot J_{-1/2} \left\{ \frac{2}{3} \sqrt{\beta} \cdot \sqrt{(1-\zeta)^3} \right\} \cdot d\zeta \right]. \end{aligned} \right.$$

Die kritische Länge ist also durch die Gleichung

$$J_{-1/2} \left(\frac{2}{3} \sqrt{\beta} \right) = 0$$

bestimmt, deren erste Nullstelle nach Jahnke-Emde für 1,88 auftritt, so daß $\beta_{kr} = 2,82^2$ die kritische Länge ergibt. Für $\varphi = -90^\circ$ wäre an sich y_0 gleich Null, doch kann man ja eine winzige Neigung annehmen, derart, daß (A10) bestehen bleibt. Man würde übrigens bei dem Stab mit den obigen Abmessungen für diesen Winkel erhalten $l_{kr} = 40 \text{ cm!}$

1) Einmalige Integration liefert $y_0''' + (\beta y_0' - k)(1-z) = 0$, welche Gleichung mit $p = \beta y_0' - k$ übereinstimmt mit der Differentialgleichung in Jahnke-Emde (Funktionentafeln), S. 167, Nr. 4 von oben.

(Eingegangen 15. Juni 1932)

Über das magnetische Verhalten isotroper Ferromagnetika

Von Richard Gans

(Mit 8 Figuren)

Die Magnetisierungskurven der Einkristalle ließen sich auf Grund der Heisenbergschen Hypothese¹⁾ und der Symmetrieeigenschaften der Kristalle mit großer Genauigkeit berechnen.²⁾ Jetzt soll dasselbe für isotropes Nickel, Eisen und Kobalt versucht werden und zwar mit alleiniger Benutzung der Konstanten, die die Einkristalle charakterisieren und aus Messungen an ihnen ermittelt worden sind.

Wie dabei prinzipiell vorzugehen ist, habe ich in einer vorläufigen Mitteilung³⁾ angedeutet. Bevor wir das Verfahren eingehend auseinandersetzen, möge kurz noch einmal die oben genannte Heisenbergsche Hypothese formuliert werden.

Der Einkristall kann in Elementargebiete gleicher Volumina zerlegt werden. Jedes Elementargebiet ist stets bis zur Sättigung magnetisiert; die Elementargebiete unterscheiden sich also nur durch die *Richtungen* der in ihnen vorhandenen Magnetisierung. Diese Richtungen müssen die Bedingung erfüllen, daß die über die Volumeinheit erstreckte geometrische Summe der magnetischen Momente der Elementargebiete die beobachtbare makroskopische Magnetisierung des Kristalls ergibt.

Wesentlich für diese Auffassung ist das rein Statistische des Mechanismus. Im einzelnen Elementargebiet ist die Magnetisierung gar nicht im Gleichgewicht mit dem herrschenden Felde, sondern dieses Gleichgewicht hat erst einen Sinn für die Gesamtheit sehr vieler Elementargebiete.

Das isotrope Ferromagnetikum ist nun aus Kristallen regellos aufgebaut. Deshalb unterscheiden sich die Elementargebiete in ihm von denen im Einkristall lediglich dadurch,

1) W. Heisenberg, Metallwirtschaft. **9**. H. 41. S. 843. Okt. 1930; Ztschr. f. Phys. **69**. S. 287. 1931; vgl. auch N. Akulov, Ztschr. f. Phys. **67**. S. 794. 1931; **69**. S. 78. 1931.

2) R. Gans u. E. Czerlinsky, Schriften d. Königsberger Gel. Ges., Naturw. Klasse. **9**. 1932.

3) R. Gans, Phys. Ztschr. **33**. S. 15. 1932; vgl. auch die Be- richtigung dazu Phys. Ztschr. **33**. S. 184. 1932.

daß ihre Hauptachsenrichtungen nach den Gesetzen des Zufalls orientiert sind, während sie im einheitlichen Kristall parallel angeordnet sind.

Der Magnetisierungsprozeß geht nun folgendermaßen vor sich: Im unmagnetischen Zustande des Körpers haben die Magnetisierungen der einzelnen Elementargebiete die Richtungen der leichtesten Magnetisierbarkeit. Das sind für Fe die Würfelkanten $[100]$, $[010]$ und $[001]$, für Ni die Raumdiagonalen des Würfels $[111]$, $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$ und $[1\bar{1}\bar{1}]$, für Co die hexagonale Prismenachse $[0001]$, und zwar kommen alle angegebenen sowie die dazu antiparallelen Richtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit vor.

Wird nun unter dem Einfluß eines schwachen Feldes eine makroskopische Magnetisierung in irgendeiner Richtung des Körpers erzeugt, so geschieht das dadurch, daß in einigen Elementargebieten die Sättigungsmagnetisierung aus der Richtung leichtester Magnetisierbarkeit, in der sie sich befindet, in eine andere Richtung leichtester Magnetisierbarkeit umklappt, die mit der Richtung der vorgeschriebenen makroskopischen Magnetisierung einen kleineren Winkel einschließt, und zwar geht dieser Umklapp-Prozeß ohne wesentliche Zunahme der inneren freien Energie vor sich. Wächst die makroskopische Magnetisierung, so tut sie das dadurch, daß in immer mehr Elementargebieten die Sättigungsmagnetisierung in diejenigen energetisch bevorzugten Richtungen leichtester Magnetisierbarkeit umklappt, die kleinere Winkel mit dem makroskopischen Vektor \mathfrak{J} bilden, als die ursprünglichen Richtungen, und der Umklapp-Prozeß ist beendet, wenn die Sättigungsmagnetisierung in allen Elementargebieten in diejenige energetisch bevorzugte Richtung fällt, die den kleinsten Winkel mit \mathfrak{J} bildet. Bilden mehrere bevorzugte Richtungen denselben kleinsten Winkel mit \mathfrak{J} , so verteilen sich die Sättigungsmagnetisierungen natürlich gleichmäßig auf alle diese Richtungen.

Bei weiterem Anwachsen des Absolutwertes von \mathfrak{J} beginnt dann der Drehprozeß, d. h. dann treten die Sättigungsmagnetisierungen aus der Richtung leichtester Magnetisierbarkeit heraus und nähern sich der Richtung von \mathfrak{J} , bis schließlich bei makroskopischer Sättigung die Magnetisierungen aller Elementargebiete die Richtung von \mathfrak{J} haben. Im einzelnen geht dieser Drehprozeß derartig vor sich, daß die gesamte freie Energie im Magnetfelde jeweils einen möglichst kleinen, mit der vorgeschriebenen Größe und Richtung von \mathfrak{J} verträglichen Wert hat.

Da nun der Umlapp-Prozeß nur im Gebiet sehr schwacher Felder liegt, so wollen wir ihn in dieser Arbeit gänzlich vernachlässigen, also annehmen, daß bereits durch unendlich kleine Felder diejenige Magnetisierung \mathfrak{J} erzeugt wird, die dadurch zustande kommt, daß die Magnetisierung in allen Elementargebieten in diejenige ausgezeichnete Richtung leichtester Magnetisierbarkeit fällt, die mit der vorgeschriebenen Feldrichtung den kleinsten Winkel bildet. Wir können erwarten, trotz dieser Vernachlässigung keine großen Fehler zu begehen außer bei den schwächsten Feldstärken.

In isotropen Medien müssen wir nun den Elementargebieten mit gleicher Wahrscheinlichkeit alle diejenigen Orientierungen bezüglich \mathfrak{J} geben, die mit der Bedingung verträglich sind, daß eine bestimmte ausgezeichnete Richtung leichtester Magnetisierbarkeit einen kleineren Winkel mit \mathfrak{J} bildet als die anderen Richtungen leichtester Magnetisierbarkeit desselben Elementargebiets.

Wir können diese Mittelung aber auch so vornehmen, daß wir das Elementargebiet in seiner Orientierung festhalten und anstatt dessen dem Vektor \mathfrak{J} mit gleicher Wahrscheinlichkeit alle diejenigen Richtungen im Raum geben, die näher an der einen Richtung leichtester Magnetisierbarkeit liegen als an den anderen Richtungen leichtester Magnetisierbarkeit desselben Elementargebiets. Dabei durchwandert der Durchstoßpunkt des Vektors \mathfrak{J} durch die Einheitskugel einen ganz bestimmten Teil dieser Kugel, den wir die *Grundfläche* nennen wollen, und der je nach dem Kristallsystem verschiedene Formen hat.

1. Bestimmung der Grundflächen

a) Bei *Nickel* sind, wie oben erwähnt, die acht Richtungen der Raumdiagonalen des Würfels die Richtungen leichtester Magnetisierbarkeit. Wir zeichnen von diesen acht Richtungen die Richtung $[111]$ aus und betrachten auf der Einheitskugel das sphärische Dreieck mit den Ecken $+x$, $+y$, $+z$. Wie anschaulich ohne weiteres ersichtlich, liegen alle Punkte im Inneren dieses Dreiecks, und nur diese näher am Durchstoßpunkt der $[111]$ -Richtung als an den Durchstoßpunkten der anderen Raumdiagonalrichtungen wie etwa $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$ usw.

Die Grundfläche ist also für Nickel das oben bezeichnete rechtwinklige, rechtseitige sphärische Dreieck, und die Mittelung über alle möglichen Lagen von \mathfrak{J} kommt somit auf eine

R. Ga

Integr

 $\omega' = 4$

I

gegeb

 $q' =$

heitsk

verlan

 $\pi/2$ l

b

Richt

 $+z$

Dreie

alle P



Eben

näher

im I

näher

drei

struie

so er

vom

kongr

Haupt

fläche

Viere

von

und

stimm

integr

Integration über diesen Oktanten vom körperlichen Winkel $\omega' = \frac{4\pi}{8}$ hinaus.

Die Richtung von ξ sei durch den Durchstoßpunkt P' gegeben (Fig. 1) und werde durch die Winkel $\vartheta' = \angle P'Z$; $\varphi' = \angle XZP'$ bestimmt. Das Flächenelement auf der Einheitskugel ist $d\omega' = \sin \vartheta' \cdot d\vartheta' d\varphi'$, und die bei der Mittelung verlangte Integration läßt also ϑ' von 0 bis $\pi/2$, φ' von 0 bis $\pi/2$ laufen.

b) Bei Eisen sind die sechs Hauptachsenrichtungen die Richtungen leichtester Magnetisierbarkeit. Wir zeichnen die $+z$ -Achse, d. h. die Richtung $[001]$ aus. In dem sphärischen Dreieck $+z, +x, +y$ (Fig. 2) trennt die Winkelhalbierende $x\xi$ alle Punkte, die näher an z , von denen, die näher an y liegen.

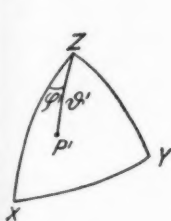


Fig. 1

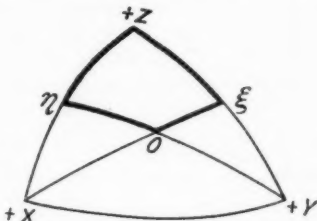


Fig. 2

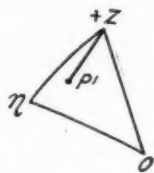


Fig. 3

Ebenso trennt die Winkelhalbierende $y\eta$ alle Punkte, die näher an z , von denen, die näher an x liegen. Die Punkte im Innern des Vierecks $z\eta O\xi$, und nur diese, liegen also näher an $+z$ als an $+x$ oder $+y$. Nehmen wir die anderen drei Oktanten, die in $+z$ zusammenstoßen, hinzu und konstruieren in ihnen die analogen Vierecke wie in $+z, +x, +y$, so erhalten wir im Ganzen als Grundfläche eine Zackenhaube vom körperlichen Winkel $\omega' = \frac{4\pi}{6}$, da die sechs untereinander

kongruenten Zackenhauben, die die (positiven und negativen) Hauptachsenrichtungen als Scheitel haben, die ganze Kugeloberfläche bilden. Über diese Zackenhaube ist also zu integrieren.

Wir zeichnen die Hälfte des in Fig. 2 konstruierten Vierecks, nämlich das Dreieck $z\eta O$ (Fig. 3). Die Richtung von ξ sei wiederum durch den Durchstoßpunkt P' gegeben und werde durch die Winkel $\vartheta' = \angle P'Z$; $\varphi' = \angle \eta Z P'$ bestimmt. Haben die Funktionen, die über die Zackenhaube integriert werden sollen, einen solchen Grad der Symmetrie,

daß die Integrale über die einzelnen Dreiecke wie $z\eta 0$, $z0\xi$ usw., aus welchen die Grundfläche sich zusammensetzt, alle einander gleich werden, was, wie wir sehen werden, tatsächlich der Fall ist, so genügt die Integration über das sphärische Dreieck $z\eta 0$ vom körperlichen Winkel $\frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{6}$.

Das Flächenelement dieses Dreiecks ist $d\varphi' \cdot \sin \vartheta' d\vartheta'$, und da die Seite $\eta 0$ durch die Gleichung $\text{ctg } \vartheta'_0 = \cos \varphi'$ oder

$$(1) \quad \cos \vartheta'_0 = \frac{\cos \varphi'}{\sqrt{1 + \cos^2 \varphi'}}$$

gegeben ist, so ist zunächst über ϑ' von 0 bis ϑ'_0 und dann über φ' von 0 bis $\pi/4$ zu integrieren.

c) Bei *Kobalt* ist die hexagonale Prismenachse [0001], d. h. die z -Achse, ebenso wie die ihr antiparallele $-z$ die Richtung leichtester Magnetisierbarkeit. Zeichnen wir die $+z$ -Achse aus, so ist die Grundfläche die halbe Einheitskugel, die $+z$ zum Scheitel hat, und bei der Integration über sie läuft ϑ' von 0 bis $\pi/2$, φ' von 0 bis 2π .

2. Magnetisierungskurve des Nickels

Die freie Energie der Volumeinheit ist

$$(2) \quad F = -H \cdot J + F_i,$$

wo F_i die innere freie Energie der Volumeinheit bedeutet.

Sei in einem Elementargebiet der Durchstoßpunkt seiner Sättigungsmagnetisierung durch die Winkel ϑ , φ gegeben, so ist

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \eta = \frac{J}{J_\infty} = \frac{1}{\omega'} \int \Omega d\omega', \\ \text{wo} \quad \Omega = \cos \vartheta \cos \vartheta' + \sin \vartheta \sin \vartheta' \cos (\varphi - \varphi') \end{array} \right.$$

ist. Ferner ist auf Grund der Symmetrieverhältnisse und der Beobachtungsergebnisse¹⁾

$$(4) \quad F_i = \frac{2k}{\omega'} \int (\alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2 + \alpha_1^2 \alpha_2^2) d\omega' = \frac{2k}{\omega'} \int f d\omega',$$

wo k die Anisotropiekonstante ist und

$$\alpha_1 = \sin \vartheta \cos \varphi; \quad \alpha_2 = \sin \vartheta \sin \varphi; \quad \alpha_3 = \cos \vartheta$$

1) Vgl. R. Gans u. E. Czerlinsky, a. a. O. S. 5.

die Richtungskosinus der Magnetisierung in diesem Elementargebiet gegen die Hauptachsen bedeuten.

Setzen wir

$$(5) \quad \frac{H J_{\infty}}{2k} = \xi,$$

so wird aus der Forderung, daß F ein Minimum wird, nach (2), (3), (4) und (5)

$$(6) \quad -\xi \int \Omega d\omega' + \int f \cdot d\omega' = \text{Min.}$$

Hieraus folgt, wenn wir partielle Integrationen nach ϑ bzw. φ durch die Indizes 1 bzw. 2 bezeichnen,

$$(7) \quad \begin{cases} f_1 = \xi \Omega_1, \\ f_2 = \xi \Omega_2. \end{cases}$$

Da für Ni $k < 0$ ist, so ist nach (5) für positive H $\xi < 0$.

a) In schwachen Feldern entwickeln wir (7) nach Potenzen

von

$$(8) \quad \alpha = \vartheta - \vartheta_0; \quad \beta = \varphi - \varphi_0,$$

wo

$$(9) \quad \cos \vartheta_0 = \frac{1}{\sqrt{3}}; \quad \varphi_0 = \frac{\pi}{4},$$

und beschränken uns auf die zweiten Potenzen von α und β . Dann wird aus (7)

$$(10) \quad \begin{cases} f_1 + f_{11} \alpha + f_{12} \beta + \frac{1}{2} (f_{111} \alpha^2 + 2f_{112} \alpha \beta + f_{122} \beta^2) \\ \quad = \xi (\Omega_1 + \Omega_{11} \alpha + \Omega_{12} \beta), \\ f_2 + f_{21} \alpha + f_{22} \beta + \frac{1}{2} (f_{211} \alpha^2 + 2f_{212} \alpha \beta + f_{222} \beta^2) \\ \quad = \xi (\Omega_2 + \Omega_{21} \alpha + \Omega_{22} \beta). \end{cases}$$

Da nun nach (4)

$$(11) \quad f = \frac{1}{4} (\sin^2 2\vartheta + \sin^4 \vartheta \sin^2 2\varphi)$$

wird, so folgt durch Differentiation von (11) mit Berücksichtigung von (9)

$$(12) \quad \begin{cases} f_1 = f_2 = f_{12} = f_{112} = f_{222} = 0; \\ f_{11} = -\frac{4}{3}; \quad f_{22} = -\frac{8}{9}; \quad f_{111} = 2\sqrt{2}; \quad f_{122} = -\frac{16}{9}\sqrt{2}. \end{cases}$$

Ebenso ergibt sich aus (3) für $\vartheta = \vartheta_0$; $\varphi = \varphi_0$ [vgl. (9)]

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} \Omega_0 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \cos \vartheta' + \sqrt{\frac{2}{3}} \sin \vartheta' \cos \left(\varphi' - \frac{\pi}{4} \right), \\ \Omega_1 &= -\sqrt{\frac{2}{3}} \cos \vartheta' + \frac{1}{\sqrt{3}} \sin \vartheta' \cos \left(\varphi' - \frac{\pi}{4} \right), \\ \Omega_2 &= \sqrt{\frac{2}{3}} \sin \vartheta' \sin \left(\varphi' - \frac{\pi}{4} \right), \\ \Omega_{11} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} \cos \vartheta' - \sqrt{\frac{2}{3}} \sin \vartheta' \cos \left(\varphi' - \frac{\pi}{4} \right), \\ \Omega_{12} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \sin \vartheta' \sin \left(\varphi' - \frac{\pi}{4} \right), \\ \Omega_{22} &= -\sqrt{\frac{2}{3}} \sin \vartheta' \cos \left(\varphi' - \frac{\pi}{4} \right). \end{aligned} \right.$$

Machen wir den Ansatz

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} \alpha &= C_1 \xi + C_2 \xi^2 + \dots \\ \beta &= D_1 \xi + D_2 \xi^2 + \dots, \end{aligned} \right.$$

so ergeben sich aus (10) die Koeffizienten

$$(15) \quad \left\{ \begin{aligned} C_1 &= \frac{\Omega_1}{f_{11}}; \\ C_2 &= \frac{\Omega_{11} \Omega_1}{f_{11}^2} + \frac{\Omega_{12} \Omega_2}{f_{11} f_{22}} - \frac{1}{2 f_{11}} \left(f_{111} \frac{\Omega_1^3}{f_{11}^2} + f_{122} \frac{\Omega_2^2}{f_{22}^2} \right), \\ D_1 &= \frac{\Omega_2}{f_{22}}; \quad D_2 = \frac{\Omega_{21} \Omega_1}{f_{11} f_{22}} + \frac{\Omega_{22} \Omega_2}{f_{22}^2} - \frac{f_{221}}{f_{22}} \frac{\Omega_1 \Omega_2}{f_{11} f_{22}}, \end{aligned} \right.$$

die sich mittels (12) und (13) als Funktionen von ϑ' und φ' berechnen lassen. Da ferner nach (3)

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} \eta &= \frac{1}{\omega'} \int \Omega d\omega' = \frac{1}{\omega'} \int d\omega' \\ &\cdot \left[\Omega_0 + \Omega_1 \alpha + \Omega_2 \beta + \frac{1}{2} (\Omega_{11} \alpha^2 + 2 \Omega_{12} \alpha \beta + \Omega_{22} \beta^2) \right] \end{aligned} \right.$$

ist, so folgt unter Benutzung von (14), (15) und (16)

$$(17) \quad \left\{ \begin{aligned} \eta &= \frac{1}{\omega'} \int d\omega' \left\{ \Omega_0 + \left(\frac{\Omega_1^2}{f_{11}} + \frac{\Omega_2^2}{f_{22}} \right) \xi \right. \\ &\quad + \frac{3}{2} \left(\frac{\Omega_{11} \Omega_1^3}{f_{11}^2} + \frac{2 \Omega_{12} \Omega_1 \Omega_2}{f_{11} f_{22}} + \frac{\Omega_{22} \Omega_2^3}{f_{22}^2} \right) \xi^2 \\ &\quad \left. - \frac{1}{2 f_{11}} \left(f_{111} \frac{\Omega_1^3}{f_{11}^2} + \frac{3 f_{122}}{f_{22}^2} \Omega_1 \Omega_2^2 \right) \xi^3 \right\}. \end{aligned} \right.$$

Diese Quadraturen über die Grundfläche (Oktant) lassen sich ausführen und ergeben

$$(18) \left\{ \begin{aligned} \eta &= \frac{\sqrt{3}}{2} - \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \right) \xi - \frac{27(\pi+2)}{128\pi\sqrt{3}} \xi^3 + \dots \\ &= 0,8660 - 0,1817 \xi - 0,1993 \xi^3 + \dots \end{aligned} \right.$$

b) Für starke Felder entwickeln wir (7) nach Potenzen von

$$(19) \quad \alpha = \vartheta - \vartheta'; \quad \beta = \varphi - \varphi',$$

d. h.

$$(20) \left\{ \begin{aligned} f_1 + f_{11} \alpha + f_{12} \beta &= \xi \left[\Omega_1 + \Omega_{11} \alpha + \Omega_{12} \beta \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} (\Omega_{111} \alpha^2 + 2 \Omega_{112} \alpha \beta + \Omega_{122} \beta^2) \right], \\ f_2 + f_{21} \alpha + f_{22} \beta &= \xi \left[\Omega_2 + \Omega_{21} \alpha + \Omega_{22} \beta \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} (\Omega_{211} \alpha^2 + 2 \Omega_{212} \alpha \beta + \Omega_{222} \beta^2) \right]. \end{aligned} \right.$$

Da für $\vartheta = \vartheta'$; $\varphi = \varphi'$ gilt

$$(21) \left\{ \begin{aligned} \Omega_0 &= 1; \quad \Omega_1 = 0; \quad \Omega_2 = 0; \quad \Omega_{11} = -1; \quad \Omega_{12} = 0; \\ \Omega_{22} &= -\sin^2 \vartheta'; \quad \Omega_{111} = 0; \quad \Omega_{112} = 0; \\ \Omega_{122} &= -\sin \vartheta' \cos \vartheta'; \quad \Omega_{222} = 0, \end{aligned} \right.$$

so vereinfacht sich (20) zu

$$(20') \left\{ \begin{aligned} f_1 + f_{11} \alpha + f_{12} \beta &= \xi \left(\Omega_{11} \alpha + \frac{1}{2} \Omega_{122} \beta^2 \right), \\ f_2 + f_{21} \alpha + f_{22} \beta &= \xi \left(\Omega_{22} \beta + \Omega_{212} \alpha \beta \right), \end{aligned} \right.$$

und gehen wir in diese Gleichungen mit dem Ansatz

$$(22) \quad \left\{ \begin{aligned} \alpha &= \frac{A_1}{\xi} + \frac{A_2}{\xi^2} + \dots \\ \beta &= \frac{B_1}{\xi} + \frac{B_2}{\xi^2} + \dots \end{aligned} \right.$$

ein, so erhalten wir

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} A_1 &= \frac{f_1}{\Omega_{11}}; \quad A_2 = \frac{1}{\Omega_{11}} \left(\frac{f_{11} f_1}{\Omega_{11}} + \frac{f_{12} f_2}{\Omega_{22}} - \frac{1}{2} \Omega_{122} \frac{f_2^2}{\Omega_{22}^2} \right) \\ B_1 &= \frac{f_2}{\Omega_{22}}; \quad B_2 = \frac{1}{\Omega_{22}} \left(\frac{f_{21} f_1}{\Omega_{11}} + \frac{f_{22} f_2}{\Omega_{22}} - \Omega_{122} \frac{f_1 f_2}{\Omega_{11} \Omega_{22}} \right), \end{aligned} \right.$$

und

$$\eta = \frac{1}{\omega} \int d\omega' \left[\Omega_0 + \Omega_1 \alpha + \Omega_2 \beta + \frac{1}{2} (\Omega_{11} \alpha^2 + 2 \Omega_{12} \alpha \beta + \Omega_{22} \beta^2) \right. \\ \left. + \frac{1}{6} (\Omega_{111} \alpha^3 + 3 \Omega_{112} \alpha^2 \beta + \dots) \right]$$

nimmt mit Beachtung von (21) die Form an

$$\eta = \frac{1}{\omega'} \int d\omega' \left[1 + \frac{1}{2} (\Omega_{11} \alpha^2 + \Omega_{22} \beta^2) + \frac{1}{2} \Omega_{122} \alpha \beta^2 \right],$$

die mittels (21), (22) und (23) in

$$(24) \quad \left\{ \begin{aligned} \eta &= \frac{1}{\omega'} \int d\omega' \left[1 - \frac{1}{2\xi^2} \left(f_1^2 + \frac{1}{\sin^2 \vartheta'} f_2^2 \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\xi^3} \left(f_{11} f_1^2 + \frac{2}{\sin^2 \vartheta'} f_{12} f_1 f_2 + \frac{1}{\sin^4 \vartheta'} f_{22} f_2^2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{\cos \vartheta'}{\sin^3 \vartheta'} f_1 f_2^2 \right) \right] \end{aligned} \right.$$

übergeht.

Bildet man die Ableitungen von f auf Grund von (11) für $\vartheta = \vartheta'$, $\varphi = \varphi'$, und führt die Quadraturen aus, so wird

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{8}{105} \frac{1}{\xi^2} - \frac{152}{5 \cdot 9 \cdot 11 \cdot 13} \frac{1}{\xi^3} + \dots = 1 - \frac{0,07619}{\xi^2} \\ &\quad - \frac{0,02362}{\xi^3} + \dots \end{aligned} \right.$$

Aus den Gl. (18) und (25) folgt mit Berücksichtigung der Abkürzungen

$$(26) \quad \xi = \frac{H J_{\infty}}{2k}; \quad \eta = \frac{J}{J_{\infty}}$$

für schwache Felder

$$(27) \quad J = J_{\infty} \left(0,8660 - 0,1817 \cdot \frac{J_{\infty}}{2k} H - 0,1993 \frac{J_{\infty}^2}{4k^2} H^2 + \dots \right)$$

und für starke Felder

$$(28) \quad J = J_{\infty} \left(1 - 0,07619 \frac{4k^2}{J_{\infty}^2} \cdot \frac{1}{H^2} - 0,02362 \frac{8k^3}{J_{\infty}^3} \cdot \frac{1}{H^3} + \dots \right)$$

oder mit Benutzung der von Gans und Czerlinsky¹⁾ aus den Messungen von Kaya ermittelten Zahlenwerte

$$k = -2,56 \cdot 10^4; \quad J_{\infty} = 503$$

für schwache Felder

$$(27') \quad J = 503 (0,8660 + 0,01785 H - 1,924 \cdot 10^{-5} H^2 + \dots)$$

und für starke Felder

$$(28') \quad J = 503 \left(1 - \frac{789,3}{H^2} + \frac{24900}{H^3} + \dots \right).$$

Aus (28') folgt schließlich noch für starke Felder

$$(29) \quad \frac{dJ}{dH} = \frac{7,939 \cdot 10^5}{H^3} - \frac{3,757 \cdot 10^7}{H^4} + \dots$$

1) R. Gans u. E. Czerlinsky, a. a. O. Formel (12).

R. Ga
berec
achtu
I
starke
Kreis
sorter
I
berüc
J
500
400
300
200
100
x
10
Kay
der
die T
Abw
Wäh
einhe
und
der
lang
Kay
Tabe

In Fig. 4 ist die ausgezogene Kurve die nach (27') und (28') berechnete Magnetisierungskurve, die Kreuze sind die Beobachtungen an einem reinen, weichen Nickel.¹⁾

Die Kurve in Fig. 5 stellt $\frac{dJ}{dH}$ in Abhängigkeit von H für starke Felder dar, während die eingezeichneten Kreuze und Kreise die Beobachtungen von Czerlinsky²⁾ an zwei Nickel-sorten bedeuten.

Die Übereinstimmung erscheint befriedigend, wenn man berücksichtigt, daß die theoretischen Kurven rein aus den

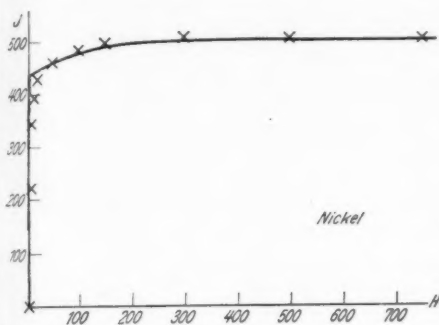


Fig. 4

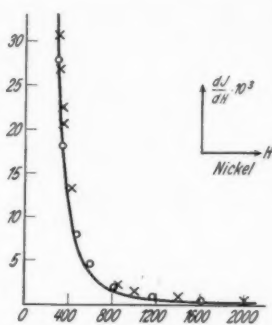


Fig. 5

Kaya'schen Einkristallbeobachtungen mit alleiniger Benutzung der beiden Konstanten k , J_∞ berechnet worden sind, und daß die Theorie den Umklapp-Prozeß vernachlässigt hat, wodurch Abweichungen für kleine Feldstärken bedingt sind.

3. Magnetisierungskurve des Eisens

a) Für schwache Felder. Die Gl. (7) gelten unverändert. Während sich aber die innere freie Energie der Volumeneinheit des gesättigten Einkristalls bei Nickel nach Gans und Czerlinsky auf Grund der Messungen von Kaya in der Form $2k(\alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2 + \alpha_1^2\alpha_2^2)$ darstellen läßt, verlangen die Beobachtungen von Honda, Masumoto und Kaya an Eiseneinkristallen den Ansatz

1) Critical Tables 6. S. 404. Nr. 149.

2) E. Czerlinsky, Ann. d. Phys. [5] 13. S. 90 u. 91. 1932. Tabellen 6 u. 7.

$$2k(\alpha_2^2 \alpha_3^2 + \dots) + k' \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2,$$

so daß f entsprechend (4) die Form annimmt

$$(30) \quad f = (\alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2 + \alpha_1^2 \alpha_2^2) + \frac{k'}{2k} \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2.$$

Da wir uns jedoch für schwache Felder auf die Quadrate von ξ beschränken wollen, so muß der zweite Term in (30) konsequenterweise unterdrückt werden. Es gilt hier also Gl. (11) wie bei Nickel.

Setzt man diesen Wert für f sowie den Wert für Ω aus (3) in (7) ein, so erhält man

$$(31) \quad \begin{cases} \frac{1}{2} \sin 4\vartheta + \sin^3 \vartheta \cos \vartheta \sin^2 2\varphi \\ \quad = \xi [-\sin \vartheta \cos \vartheta' + \cos \vartheta \sin \vartheta' \cos (\varphi - \varphi')] \\ \frac{1}{2} \sin^3 \vartheta \sin 4\varphi = -\xi \sin \vartheta' \sin (\varphi - \varphi'). \end{cases}$$

Entwickelt man diese Gleichungen nach Potenzen von

$$\alpha = \vartheta; \quad \beta = \varphi - \varphi',$$

so erhält man

$$2\alpha = \xi (-\alpha \cos \vartheta' + \sin \vartheta'),$$

$$\frac{1}{2} \alpha^3 \sin 4\varphi' = -\xi \sin \vartheta' \cdot \beta$$

und daraus

$$(32) \quad \begin{cases} \alpha = \frac{\xi}{2} \sin \vartheta' - \frac{\xi^3}{4} \sin \vartheta' \cos \vartheta' + \dots \\ \beta = -\frac{\xi^2}{16} \sin^2 \vartheta' \sin 4\varphi' + \dots \end{cases}$$

Setzt man diese Werte in die für η gültige Entwicklung (16) ein, so wird

$$(33) \quad \eta = \frac{1}{\omega'} \int d\omega' \left(\cos \vartheta' + \frac{\xi}{2} \sin^2 \vartheta' - \frac{3}{8} \xi^2 \sin^2 \vartheta' \cos \vartheta' + \dots \right).$$

Die Integration ist hier über die Zackenhaube zu erstrecken, d. h. nach § 1 ergibt sich

$$(34) \quad \begin{cases} \eta = \frac{12}{\pi} \int_0^{\pi/4} d\varphi' \int_0^{\vartheta'} \sin \vartheta' d\vartheta' \\ \quad \cdot \left(\cos \vartheta' + \frac{\xi}{2} \sin^2 \vartheta' - \frac{3}{8} \xi^2 \sin^2 \vartheta' \cos \vartheta' + \dots \right). \end{cases}$$

wo

$$\cos \vartheta'_0 = \frac{\cos \varphi'}{\sqrt{1 + \cos^2 \varphi'}}$$

zu setzen ist.

Die Ausführung der Quadraturen führt zu

$$(35) \quad \left\{ \begin{aligned} \eta &= \frac{3\sqrt{2}}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{1}{\sqrt{2}} + \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{\pi\sqrt{3}} \right) \xi \\ &\quad - \left(\frac{9}{64} \cdot \frac{3\sqrt{2}}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{3}{32\pi} \right) \xi^2 + \dots \\ &= 0,8312 + 0,1496 \xi - 0,08705 \xi^2 + \dots \end{aligned} \right.$$

oder

$$(36) \quad J = J_{\infty} \left(0,8312 + 0,0748 \frac{J_{\infty}}{k} \cdot H - 0,02176 \frac{J_{\infty}^2}{k^2} H^2 + \dots \right).$$

b) Für starke Felder gilt ebenso wie für Ni Formel (24). Anstatt des Wertes (4) [vgl. auch (11)] für f ist jetzt aber (30) zu benutzen. Diese Korrektur wegen des Faktors $k'/2k$ soll aber in Formel (24) nur in dem Term berücksichtigt werden, der ξ^{-2} enthält, während wir sie in dem ξ^{-3} proportionalen Summanden vernachlässigen wollen.

Ferner ist die Mittelung in (24) über die Grundfläche des Eisens, d. h. über die Zackenhaube vorzunehmen, während die dem Nickel entsprechende Grundfläche ja der Oktant war.

Ausführung der Quadraturen ergibt

$$(37) \quad \left\{ \begin{aligned} \eta &= 1 - \left(\frac{8}{105} + \frac{16}{1155} \frac{k'}{2k} + \frac{8}{5005} \left(\frac{k'}{2k} \right)^2 \right) \frac{1}{\xi^2} \\ &\quad - 0,05201 \frac{1}{\xi^3} + \dots \end{aligned} \right.$$

und mit dem aus Einkristallmessungen ermittelten Zahlenwert $\frac{k'}{k} = 1,47$ (vgl. Gans und Czerlinsky S. 8)

$$(38) \quad \eta = 1 - \frac{0,08725}{\xi^2} - \frac{0,05201}{\xi^3} + \dots,$$

d. h.

$$(39) \quad J = J_{\infty} - \frac{0,3490 k^2}{J_{\infty} H^2} - \frac{0,4161 k^3}{J_{\infty}^2 H^3} + \dots$$

sowie

$$(40) \quad \frac{dJ}{dH} = \frac{0,6980 k^2}{J_{\infty}} \cdot \frac{1}{H^2} + \frac{1,248 k^3}{J_{\infty}^2} \cdot \frac{1}{H^3} + \dots$$

Setzt man in diese beiden Formeln sowie in (36) die ebenfalls aus Einkristallmessungen folgenden Zahlenwerte

$$J_{\infty} = 1716; \quad k = 1,97 \cdot 10^5$$

ein, so folgt für schwache Felder

$$(36') \quad J = 1427 + 1,118 H - 0,002832 H^2 + \dots$$

und für starke Felder

$$(39') \quad J = 1716 - \frac{7,894 \cdot 10^6}{H^2} - \frac{1,080 \cdot 10^9}{H^3} + \dots;$$

$$(40') \quad \frac{dJ}{dH} = \frac{15,79 \cdot 10^6}{H^3} + \frac{3,240 \cdot 10^9}{H^4} + \dots$$

Akulov¹⁾ hat auch für starke Felder η als Funktion von ξ berechnet, er hat sich aber auf das Glied beschränkt, welches ξ^{-2} proportional ist, und findet

$$\eta = 1 - \frac{8}{105} \cdot \frac{1}{\xi^2}.$$

Das stimmt bei Ni mit dem ersten Gliede unserer Formel (25) überein; bei Fe würde es mit dem analogen Gliede

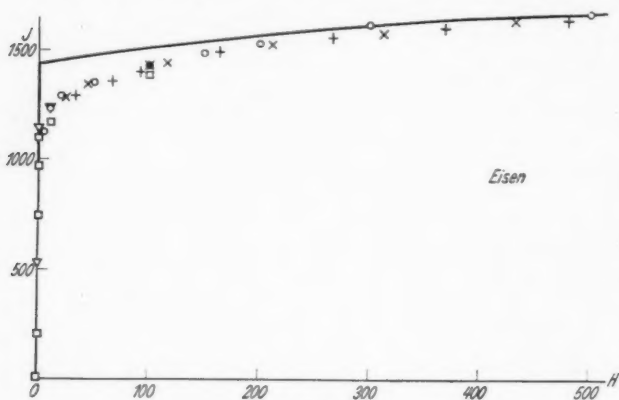


Fig. 6

- Elektrolyt. Eisen Critical Tables 4. S. 378. Nr. 15 a,
 + Weiches Eisen Czerlinsky.²⁾
 × Elektrolyt. Eisen Czerlinsky (von der AEG.)
 □ „Pure“ Iron AQ-159-F Yensen
 ▽ 2°/o V AF-3-D, Yensen

unserer Formel (37) identisch sein, wenn es berechtigt wäre, k'/k zu vernachlässigen. Das erklärt sich daraus, daß er in f [vgl. unsere Formel (30)] das Glied mit k'/k nicht mit berücksichtigt hat. Diese Übereinstimmung ist im ersten Augenblick deshalb auffallend, weil er versehentlich über die ganze Einheitskugel gemittelt hat anstatt über die Grundfläche

1) N. S. Akulov, Ztschr. f. Phys. 69. S. 822. 1931.

2) E. Czerlinsky hat in seiner Veröffentlichung a. a. O. Fig. 3 aus Versehen das äußere Feld anstatt des wahren Feldes als Abszisse gewählt.

(Oktant bei Ni, Zackenhaube bei Fe), wie es richtig gewesen wäre. Daß er trotzdem dasselbe Resultat (abgesehen von den fehlenden Termen mit k/k bei Fe) erhält, liegt daran, daß nach unserer Formel (24) der Faktor von $-\frac{1}{25^2}$

$$\frac{1}{\omega'} \int \left[\left(\frac{\partial f}{\partial \vartheta} \right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left(\frac{\partial f}{\partial \varphi} \right)^2 \right] d\omega' = \text{grad}^2 f$$

ist, und dieser Mittelwert hat wegen der Symmetrieverhältnisse der Funktion f denselben Wert für jeden der 8 Oktanten bei Ni, sowie für jede der 6 Zackenhauben bei Fe, aus denen sich die ganze Einheitskugel lückenlos zusammensetzt.

In Fig. 6 ist die ausgezogene Kurve die nach (36') und (39') berechnete Magnetisierungskurve, die markierten Punkte sind Beobachtungen verschiedener Materialien, die durch die Unterschriften der Figur gekennzeichnet sind. Die hochwertigen Materialien, deren Magnetisierungskurven mir durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. T. D. Yensen von den Westinghouse Research Laboratories zur Verfügung gestellt worden sind, schmiegen sich der Ordinatenachse, d. h. der theoretischen Kurve, besonders gut an, verlaufen für größere Feldstärken aber ungefähr so, wie die Eisensorten anderer Herkunft.

Die Abweichungen für kleine Felder sind größer als bei Ni, sie erklären sich vielleicht durch Vernachlässigung der Umlapp-Prozesse.

Die Kurve in Fig. 7 gibt die nach (40') berechnete Abhängigkeit der Größe dJ/dH von H für starke Felder, während die eingezeichneten Kreuze und Kreise die Beobachtungen von Czerlinsky¹⁾ an zwei Eisensorten bedeuten. Die Übereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung ist hier recht befriedigend, wenn man wiederum berücksichtigt, daß diese theoretische Kurve mit alleiniger Benutzung der Zahlenwerte für J_∞, k, k' berechnet worden ist, die sich aus den Messungen von Honda, Masumoto und Kaya an Einkristallen ergeben haben.

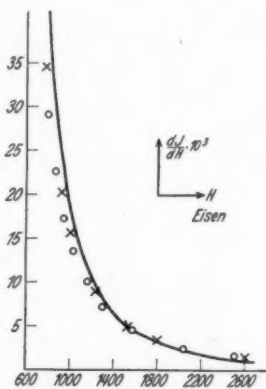


Fig. 7

1) E. Czerlinsky, Ann. d. Phys. [5] 13. S. 90. 1932. Tabellen 4 u. 5.

4. Magnetisierungskurven des Kobalts

Für gesättigte Kobalteinkristalle ist die innere freie Energie der Volumeinheit, wie sie aus den Symmetrieverhältnissen und den Messungen Kayas folgt¹⁾, $k \sin^2 \vartheta + k' \sin^4 \vartheta$, unter ϑ den Winkel verstanden, den die Magnetisierung mit der hexagonalen Prismenachse bildet.

Setzt man hier, abweichend von (5)

$$(41) \quad \xi = \frac{H \cdot J_c}{k}$$

und

$$(42) \quad f = \sin^2 \vartheta + \frac{k'}{k} \sin^4 \vartheta,$$

so folgt aus (7) mit Berücksichtigung von (3)

$$(43) \quad \begin{cases} \sin 2\vartheta + \frac{4k'}{k} \sin^3 \vartheta \cos \vartheta \\ = \xi (-\sin \vartheta \cos \vartheta' + \cos \vartheta \sin \vartheta' \cos(\varphi - \varphi')) \\ 0 = \xi \sin \vartheta \sin \vartheta' \sin(\varphi - \varphi'). \end{cases}$$

Aus der zweiten Gl. (43) ergibt sich $\varphi = \varphi'$ und damit aus der ersten Gleichung

$$(43') \quad \sin 2\vartheta + 4 \frac{k'}{k} \sin^3 \vartheta \cos \vartheta = \xi \sin(\vartheta' - \vartheta).$$

a) Für schwache Felder entwickle man (43') nach Potenzen von $\alpha = \vartheta$ und setze

$$(44) \quad \alpha = C_1 \xi + C_2 \xi^2 + C_3 \xi^3 + \dots$$

in diese Entwicklung ein.

Vergleichung der Koeffizienten ergibt dann

$$(45) \quad \begin{cases} C_1 = \frac{\sin \vartheta'}{2}; \quad C_2 = -\frac{\sin 2\vartheta'}{8}; \\ C_3 = \left(\frac{1}{48} - \frac{k'}{4k}\right) \sin^3 \vartheta' + \frac{1}{16} \sin 2\vartheta' \cos \vartheta'; \\ C_4 = -\frac{1}{32} \sin 2\vartheta' + \frac{k'}{4k} \sin^2 \vartheta' \sin 2\vartheta'; \\ C_5 = \frac{3}{256} \left(1 - \frac{4k'}{k}\right) \sin \vartheta' \sin^2 2\vartheta' \\ + \left(\frac{3}{1280} - \frac{k'}{32k} + \frac{3}{8} \frac{k'^2}{k^2}\right) \sin^5 \vartheta' \\ + \frac{1}{64} \cos \vartheta' \sin 2\vartheta' + \frac{1 - 28 \frac{k'}{k}}{128} \cos \vartheta' \sin^2 \vartheta' \sin 2\vartheta'. \end{cases}$$

1) R. Gans u. E. Czerlinsky, a. a. O. S. 3. Gl. (5).

Führt man (44) und (45) in (16) ein und integriert über die Grundfläche (Halbkugel), so erhält man

$$(46) \left\{ \begin{aligned} \eta &= \frac{1}{2} + \frac{\xi}{3} - \frac{3}{32} \xi^2 + \left(\frac{1}{30} - \frac{2}{15} \frac{k'}{k} \right) \xi^3 \\ &\quad - \left(\frac{5}{256} - \frac{5}{48} \frac{k'}{k} \right) \xi^4 + \left(\frac{1}{80} - \frac{1}{14} \frac{k'}{k} + \frac{6}{35} \frac{k'^2}{k^2} \right) \xi^5 + \dots \end{aligned} \right.$$

oder mit

$$\frac{k'}{k} = 0,2469$$

auf Grund der Kayaschen Messungen an Einkristallen¹⁾

$$(46') \left\{ \begin{aligned} \eta &= 0,5000 + 0,3333 \xi - 0,09376 \xi^2 + 0,000413 \xi^3 \\ &\quad + 0,00619 \xi^4 + 0,00531 \xi^5 + \dots \end{aligned} \right.$$

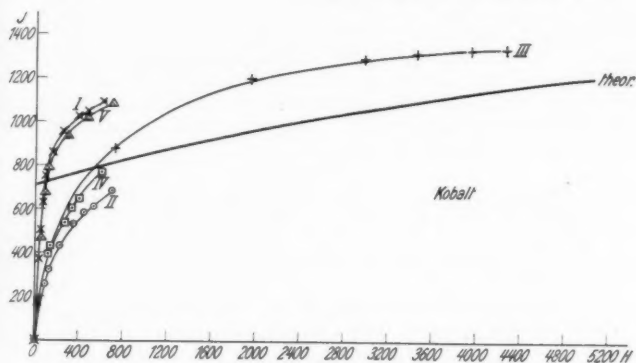


Fig. 8

I	×	Critical Tables	6. S. 403. Nr. 146, II c
II	⊙	"	6. S. 403. Nr. 146, II a
III	+	"	6. S. 403. Nr. 146, III c
IV	□	M. Samuel.	Stab K
V	▽	"	" H

b) Für starke Felder ist eine Entwicklung nach Potenzen von $\alpha = \vartheta - \vartheta'$ am Platz. So ergibt sich ganz analog

$$(47) \left\{ \begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{4}{15} \left(1 + \frac{16}{7} \frac{k'}{k} + \frac{32}{21} \frac{k'^2}{k^2} \right) \cdot \frac{1}{\xi^2} \\ &\quad - \frac{32}{35} \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{3} \frac{k'}{k} - \frac{16}{11} \frac{k'^2}{k^2} - \frac{32}{39} \frac{k'^3}{k^3} \right) \frac{1}{\xi^3} + \dots \end{aligned} \right.$$

1) Vgl. R. Gans u. E. Czerlinsky, a. a. O. S. 3. Formel (7).

und mit dem Zahlenwert für k'/k

$$(47') \quad \eta = 1 - 0,4419 \frac{1}{\xi^2} - 0,1371 \frac{1}{\xi^3} + \dots$$

Führt man die Werte¹⁾ $J_{\infty} = 1422$; $k = 4,370 \cdot 10^6$ ein, so wird aus (46') und (47')

$$(48) \quad \begin{cases} J = 711 + 0,1543 H - 1,412 \cdot 10^{-5} H^2 + 2,023 \cdot 10^{-11} H^3 \\ \quad \quad \quad + 9,868 \cdot 10^{-14} H^4 + 2,754 \cdot 10^{-17} H^5 \end{cases}$$

bzw.

$$(49) \quad J = 1422 - \frac{5,934 \cdot 10^9}{H^2} - \frac{5,658 \cdot 10^{12}}{H^3}.$$

Die Kurve in Fig. 8 gibt die so berechnete Abhängigkeit der Größe J von H . Die in dem Diagramm weiterhin gezeichneten Kurven I — V entsprechen verschiedenen Beobachtungen. Die Diskrepanz dieser untereinander ist so groß, daß es zunächst zwecklos erscheint, die Resultate zu diskutieren. Bemerkte sei nur, daß die Materialien I und V, von denen dieses von Frl. Samuel²⁾ studiert worden ist, sich untereinander recht ähnlich verhalten und ausgesprochen weicher sind, als die Theorie es erwarten ließe.

1) Vgl. R. Gans u. E. Czerlinsky, a. a. O. S. 3. Formel (7).

2) M. Samuel, Ann. d. Phys. [4] **86**. S. 798. 1928.

Königsberg, II. Physikalisches Institut, 15. Juli 1932.

(Eingegangen 18. Juli 1932)

I
Begren
gültige
tierung
c) Verl
a) Feh
Kurven
ß) Bes
samme

N
Eigen
der u
M. Ke
Anfan
näher
berech
Magne
strikti
und in
kristal
hiyan
die M
bis je
I
Unter
sonder
dem
Haupt
Perma
sehrna
strikti

**Untersuchung der Magnetostriktion
und der Magnetisierung von Einkristallen
der Eisen-Nickelreihe**

Von Fritz Lichtenberger

(Mit 17 Figuren)

Inhaltsverzeichnis: Einleitung: Frühere Arbeiten, Zweck und Begrenzung der Arbeit. — 1. Kristallherstellung: a) Vorversuche; b) Endgültiges Verfahren, Weiterbehandlung; c) Bestimmung der Kristallorientierung. — 2. Meßapparatur: a) Elektrischer Teil; b) Mechanischer Teil; c) Verlauf einer Messung. — 3. Meßergebnisse: a) Magnetisierungskurven; a) Fehlerquellen und Meßverfahren; β) Besprechung der gemessenen Kurven; b) Magnetostriktionswerte: a) Fehlerquellen und Meßverfahren; β) Besprechung der gemessenen Werte; c) Permalloyproblem. — Zusammenfassung. — Verzeichnis der angezogenen Literatur.

Einleitung

Nach der Theorie von R. Becker(1) sind die magnetischen Eigenschaften in weitgehendem Maße auf die Magnetostriktion der untersuchten Ferromagnetika zurückzuführen. So konnte M. Kersten(2) auf Grund der Beckerschen Theorie u. a. die Anfangspermeabilitäten der Eisen-Nickellegierungen in annähernder Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund berechnen. Für alle diese Berechnungen ist die Kenntnis der Magnetostriktion der betreffenden Stoffe notwendig. Die Magnetostriktion von Polykristallen der Fe-Ni-Reihe hat A. Schulze(3) und in jüngster Zeit Josio Masiyama(4) gemessen. An Einkristallen liegen die Messungen an Fe von Honda und Mashiyama(5) vor und an Ni von Mashiyama(6). Dagegen ist die Magnetostriktion von Einkristallen der Eisen-Nickelreihe bis jetzt noch nicht untersucht worden.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war nicht nur, Unterlagen für die oben angeführten Berechnungen zu liefern, sondern ganz allgemein das Dunkel etwas zu lichten, das über dem magnetischen Verhalten der Fe-Ni-Legierungen liegt. Hauptsächlich war es wünschenswert, die Sonderstellung von Permalloy aufzuklären, das eigenartigerweise mit seinen 78% Ni sehr nahe bei dem Vorzeichenwechsel der polykristallinen Magnetostriktion (etwa 83% Ni) liegt. Interessant war auch, den Übergang

der Richtung der leichten Magnetisierbarkeit von [100] bei Fe zu [111] bei Ni zu untersuchen. Dazu mußten außer der Magnetostraktion die Magnetisierungskurven der Einkristalle aufgenommen werden. Die Legierungen unter 30% Ni konnten dabei vernachlässigt werden, da sie technisch kaum eine Bedeutung haben und teilweise irreversibel sind.

1. Einkristallherstellung

a) Vorversuche

Zur Herstellung der Einkristalle wurde zunächst das bekannteste Verfahren, nämlich Rekristallisation von gerecktem Material, versucht. Es stellte sich aber heraus, daß, wenn überhaupt größere Kristalle auftraten, diese mit Zwillingsbildungen durchsetzt, also unbrauchbar waren. So mußten die Kristalle direkt aus der Schmelze hergestellt werden.

Das Saugverfahren, das Sizoo(7) beschreibt, wurde sorgfältig durchprobiert, führte aber zu keinem Ergebnis. Es wurden erst einige Einkristalle erhalten, als man in die Schmelze Quarzrohre eintauchte, mit dem Mund (über einen Gummischlauch) kurz ansaugte und dann oben verschlossen herauszog. Dieses Verfahren war aber viel zu wenig exakt (reproduzierbar) und hatte nur selten Erfolg.

Schließlich wurde das Verfahren nach Bridgman angewendet [vgl. Graf(8)], indem man einen Tiegel, der an einer Vorrichtung aus hochschmelzbarem Material aufgehängt war, mit Hilfe eines Motorantriebs langsam durch den Ofen senkte. Auch hier war die Ausbeute sehr gering. Die Hauptschwierigkeit bereitete die starke Gasabgabe des erstarrenden Nickels, die sich durch Auskochen nicht vermeiden ließ, sondern eher schlimmer wurde, weshalb die Versuche dann in einem Vakuumofen besonderer Bauart nach H. Gerdien¹⁾ fortgesetzt wurden. Die Ergebnisse dieser Schmelzen waren immer noch außerordentlich unberechenbar, die Größe der Kristalle ließ sich in keinen Zusammenhang mit der Temperatur und der Senkgeschwindigkeit bringen. Auffallend war, daß hie und da Unterkühlungen des Metalls bis auf 1150° C, also um 300° beobachtet wurden; in solchen Fällen war der Regulus vollkommen feinkristallin. Bei Schmelzen über 60% Ni wurden überhaupt keine Einkristalle erhalten, da mit steigendem Ni-Gehalt die Unterkühlungsfähigkeit zunahm. Auch die Fernhaltung jeglicher Erschütterung besserte das Ergebnis nicht.

1) Wird demnächst von diesem veröffentlicht werden.

Um di
wecker
schleun
abgesc
schütte
Weise
schütte

ziemlic
(α - Gi
näher

D
möglich
gegebe
lichter
Pythag
Spand
etwas
währen
Aufhä
oberen
die Py
einges
konnte
einge
im Lic
hie un

D
vakuum
von 0,
gefüllt
wenn
veränd

D
draht
Ofens
von au
Die K
welche
Glühfa
war zu

Um diese Unterkühlungen zu vermeiden, wurde nun ein Rasselwecker am Operationskopf¹⁾ des Ofens befestigt, der zur Beschleunigung des ersten Erstarrens Keime erzeugen und dann abgeschaltet werden sollte. Es zeigte sich aber, daß die Erschütterungen auch das weitere Kristallwachstum in keiner Weise störten. Nun gelang es sogar, mit stärksten Erschütterungen reine Ni-Kristalle zu erhalten.

b) Endgültiges Verfahren

Dieses schließlich durchentwickelte Verfahren, das mit ziemlicher Sicherheit Einkristalle von wenigen Prozent Nickel (α -Gitter) an bis 100% Nickel (γ -Gitter) ergab, soll nun näher beschrieben werden.

Die Einkristalle mußten für die magnetische Untersuchung möglichst lang und dünn werden, dadurch war die Tiegelform gegeben. Es wurden Röhrchen von 2—4 mm lichter Weite und etwa 30 cm Länge aus Pythagorasmasse (Haldenwanger, Berlin-Spandau) oder Quarz verwendet. Quarz ist etwas billiger und leichter zu bearbeiten, während Pythagoras hitzebeständiger ist. Zur Aufhängung wurde in die Quarzrohre am oberen Ende eine Verdickung eingeblasen, in die Pythagorasrohre wurden zwei Einschnitte eingeschliffen. Die so vorbereiteten Tiegel konnten in den in Fig. 1 dargestellten Steg eingehängt werden, der aus Pythagorasstäben im Lichtbogen zusammengeschweißt wurde und hier und da mehrere Schmelzen überdauerte.



Fig. 1. Tiegel-Aufhängung

Das Schmelzgut war von Heraeus, Hanau, gelieferter, vakuumgeschmolzener Elektrolyteisen- und Elektrolytnickeldraht von 0,5 mm Durchmesser, der gerade gereckt in die Rohre eingefüllt wurde. Die prozentuale Zusammensetzung konnte so, wenn auch nicht beliebig, doch ausreichend (um je einen Draht) verändert werden.

Der Pythagorasstab mit den Tiegeln wurde nun an einem Kupferdraht aufgehängt, der auf einer Glasrolle in dem Operationskopf des Ofens aufgewickelt war. Die Glasrolle ist durch einen Schliff hindurch von außen drehbar und mit einem Motor mit Übersetzung gekuppelt. Die Kuppe des Operationskopfes besteht aus einem Planglas, durch welches über ein Prisma die Maximaltemperatur im Ofen mit einem Glühfadenpyrometer gemessen werden kann. Die Temperaturmessung war ziemlich unsicher, auf etwa 25° genau. An der Messingfassung

1) Bezieht sich auf die gleiche Fußnote wie die Anmerkung, S. 46.

des Operationskopfes wurde der kleine Rasselwecker festgeschraubt, so daß sich seine Erschütterungen über den Kupferdraht auf die Tiegel fortpflanzten.

Zunächst wurden die beiden Tiegel so tief gehängt, daß sich ihre oberen Enden in der Heizzone befanden. Nachdem der Ofen ausgepumpt war (< 1 mm Hg) und nahezu Schmelztemperatur erreicht hatte, wurden die Tiegel mit Hand vorsichtig hochgewunden, so daß das Material innen herunter-schmelzen mußte, was durch die Erschütterungen des Rasselweckers noch beschleunigt wurde. Sobald die unteren Enden die Heizzone erreicht hatten, wurde die Glasrolle mit dem Antrieb gekuppelt, und die Tiegel mit $0,4 \div 0,7$ cm/min durch den Ofen gesenkt. Die Intensität der notwendigen Erschütterungen hängt von dem Nickelgehalt ab. Bis etwa 50% genügte schon das leise Vibrieren des Antriebmotors, über 50% mußte der kleine Rasselwecker am Operationskopf angeschraubt sein und über etwa 90% Ni war außerdem ein Signalwecker mit ungefähr 150 g Klöppelgewicht notwendig, der an den Fuß des Ofens schlug.

Zu beachten ist, daß die Temperatur möglichst niedrig, und die Zeitdauer der ganzen Schmelze möglichst kurz sein muß, sonst wurden die Kristalle sehr klein, und teilweise die Oberfläche angegriffen, vielleicht infolge einer Reaktion zwischen Tiegelmateriel und Schmelze oder infolge der Absorption von Kohlenstoff (Heizrohr aus Kohle)?

Soweit die Einkristalle in Quarzrohren erschmolzen waren, konnten diese mit Flußsäure (mühsam) abgeätzt werden. Es zeigte sich aber, daß vorsichtiges Absprengen des spröden Tiegels dem Kristall keinen nachweisbaren Schaden in magnetischer Hinsicht zufügt.

Die erhaltenen Metallstücke wurden in einer Mischung von konz. Salz- und Salpetersäure mit einem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd geätzt. Bei eisenreichen Legierungen bewährte sich eine Lösung von Ammoniumpersulfat. Die einzelnen Kristalle treten dann am deutlichsten hervor, wenn ein sehr starkes Ätzmittel nur kurze Zeit einwirkt.

Der Tiegelinhalt war nur von etwa 4 mm Durchmesser ab aus einem Stück, bei sehr kleinem Durchmesser war er oft in Tropfen aufgelöst (Besserung durch Erschütterungen). Im einzelnen Metallstück begannen im allgemeinen mehrere Kristalle, von denen dann einer beim Weiterwachsen die andern verdrängte. Diese Fremdkristalle wurden mit einer Laubsäge vorsichtig abgesägt und die Enden in der Hand befeilt. Das Abbeizen dieser Enden bewährte sich nicht, da man keine glatten Endflächen erhielt. Die Zerstörung des Kristallgitters durch die mechanische Bearbeitung war auf einige $\frac{1}{10}$ mm Dicke beschränkt.

I
ab ve
messe
und
zwei
Scheil
krista
Tiegel
die zu
geeign

I
Drähte
waren
Quers
starrun
homog
also di
ausgle
untere
werden
ärmer
Unsiel
Krista
festge
Prozen
auf ih
zwei K
aufwe
daß d
nachtr
der G
genau
kleine

im ga
nach
schieb

wurd
Dr. F
nahm
Refle
Fe- β
ähnl

Die Einkristalle wurden vom Dimensionsverhältnis 1:10 ab verwendet, der längste hatte 16 cm Länge, 4 mm Durchmesser; im ganzen waren es etwa 40 Einkristalle zwischen 30 und 100% Ni, die zur Untersuchung geeignet waren. Von zwei dickeren Kristallen (etwa 15 mm Durchmesser) wurden Scheiben abgesägt und vorsichtig durchbohrt, so daß Ringkristalle entstanden. Durch Einsetzen eines Kerns in einen Tiegel gelang es sogar, längere Röhreneinkristalle herzustellen, die zur Anwendung eines magnetischen Spannungsmeßverfahrens geeignet waren.

Die Zusammensetzung war durch die Einwaage der Ni- und Fe-Drähte gegeben. Da die einzelnen Drähte von der Länge des Tiegels waren, muß zunächst die Zusammensetzung der Schmelze in jedem Querschnitt dieselbe sein, es wäre aber denkbar, daß infolge des Erstarrungsintervalls (Mischkristalle) die Zusammensetzung des Regulus inhomogen wird. Da der Querschnitt des Tiegels verhältnismäßig klein ist, also die Diffusion beschränkt, müßte sich diese Inhomogenität bald wieder ausgleichen und sie müßte außerdem bei dem langen Nachglühen im unteren Teil der Heizzone etwas zurückgehen. Diese Überlegungen werden durch das häufige Auftreten von Dendriten besonders bei nickelärmeren Kristallen bestätigt. Auch darüber hinaus besteht eine gewisse Unsicherheit in der Zusammensetzung, solange nicht jeder gemessene Kristall nachträglich analysiert wird. Es wurde durch einige Analysen festgestellt, daß polykristalline Stücke derselben Schmelze um mehrere Prozent verschieden und inhomogen sein konnten, während Einkristalle auf ihrer ganzen Länge gleich zusammengesetzt waren; dagegen konnten zwei Einkristalle aus derselben Schmelze verschiedene Zusammensetzung aufweisen. Immerhin kann auf Grund der Analysen angenommen werden, daß die Zusammensetzung auf 2 oder 3% der Einwaage entspricht. Die nachträgliche Bestimmung mit Hilfe der magnetischen Sättigung oder der Gitterkonstante (aus der Röntgenaufnahme) erwies sich als zu ungenau, die erstere schon deshalb, weil die Sättigung von undefinierbaren kleinen Verunreinigungen offenbar stark abhängt.

Die Fremdstoffe betragen nach der Analyse:

Si: 0,04% Mn: 0,75% C: < 0,01% Co: < Spuren

Die Verunreinigungen der Kristalle waren erheblich geringer, etwa im ganzen nur 0,1%. Das entspricht der Beobachtung von Graf(8), nach der die Kristalle beim Wachsen die Fremdstoffe vor sich herschieben.

c) Bestimmung der Kristallorientierung

Von den für die Messung ausgewählten Einkristallen wurde zunächst eine Röntgen-Drehaufnahme im Laboratorium Dr. Holm gemacht. Die mit Eisenstrahlung exponierte Aufnahme eines Einkristalls von 44% Ni zeigt Fig. 2. Die starken Reflexe entsprechen der Fe- α -Strahlung, die schwachen der Fe- β -Strahlung. Bei der Berechnung der Orientierung wurde ähnlich verfahren wie bei Graf(8). Der Winkel γ zwischen

der Normalen einer reflektierenden Ebene und der Drehachse ist

$$\cos \gamma = \frac{\sin \delta}{2 \sin \vartheta},$$

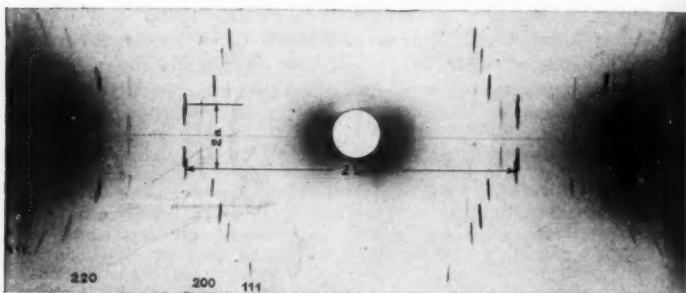


Fig. 2. Ausmessung der Dreh-Kristall-Aufnahmen

δ und ϑ sind durch die Gleichungen gegeben:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{a}{R},$$

$$\cos 2 \vartheta = \cos \delta \cos \beta,$$

$$\beta = \frac{b \cdot 360^\circ}{2 \pi R}.$$

R ist der Kameraradius, $2a$ und $2b$ werden, wie abgebildet, auf dem Film ausgemessen.

Die Bestimmung der Millerschen Indizes wird nun dadurch vereinfacht, daß die Winkel von *solchen* Ebenen mit der Drehachse berechnet werden, die unter sich senkrecht aufeinanderstehen, z. B. der (200)-Ebenen. Betrachtet man drei solche Ebenen als Koordinatensystem, so sind die drei gemessenen Winkel einfach die Bestimmungswinkel für die Drehachse in diesem Koordinatensystem, und wenn die Winkel als \cos gegeben sind, ist die Orientierung der Drehachse, damit die Orientierung des Kristalls:

$$[\cos \gamma_1 / \cos \gamma_2 / \cos \gamma_3].$$

Da im allgemeinen nur zwei Reflexe von (200)-Ebenen auf dem Film sichtbar sind, muß der dritte \cos durch die Beziehung

$$\cos^2 \gamma_3 = 1 - \cos^2 \gamma_2 - \cos^2 \gamma_1$$

gewonnen werden.

Aus diesen Quadraten wurde außerdem für jeden Einkristall der weiter unten besprochene Orientierungsfaktor

$$f = \cos^2 \gamma_1 \cos^2 \gamma_2 + \cos^2 \gamma_2 \cos^2 \gamma_3 + \cos^2 \gamma_3 \cos^2 \gamma_1$$

gebildet.

Zur Probe wurde jede Orientierungsbestimmung mit der von Graf angegebenen Schichtlinienmethode wiederholt.

Schließlich wurde noch aus dem Abstand der (311)-Linien jeweils die Gitterkonstante berechnet. Obgleich die Genauigkeit bei den dicken Reflexpunkten nicht allzu groß war, konnte doch eine deutliche Abnahme der Gitterkonstante zu steigendem Ni-Gehalt hin festgestellt werden (Fig. 3).

Die Orientierungen waren keineswegs gleichmäßig verteilt; die Würfelfante war deutlich bevorzugt, vor allem bei den nickelärmeren Legierungen.

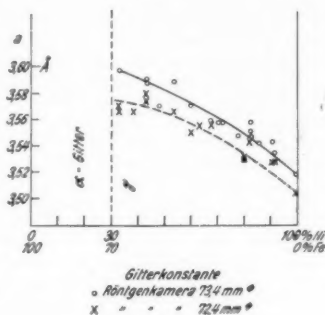


Fig. 3

2. Apparatur

a) Elektrischer Teil

Von den beiden Meßmethoden, der optischen [Honda und Mashiyama (4) (5) (6)] und der auf Kapazitätsänderungen

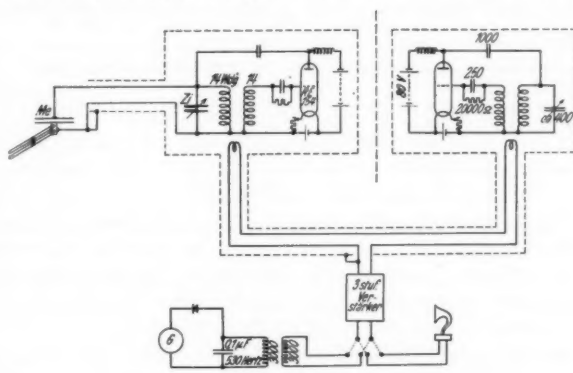


Fig. 4. Hochfrequenzschaltung

beruhenden [A. Schulze (3), Dietsch (9)] wurde der letzteren wegen ihrer größeren Empfindlichkeit der Vorzug gegeben, also das Schwebungsverfahren angewendet. Die *Schaltung* war ähnlich der von Dietsch (9), vgl. Fig. 4. Die Dimensionen waren so gewählt, daß die Wellenlänge zwischen 90 und 105 m schwankte, je nach dem Abstand bzw. der Kapazität des Meßkondensators Me. Anders als bei Dietsch wurde der Zwischenkreis aufgebaut; während Dietsch mit dem Ziehbereich der beiden Sender arbeitet, dessen Breite hier etwa 100 Hz betrug, wurde zur Erzielung größerer Empfindlichkeit die Schwebefrequenz über einen 3-Röhrenverstärker auf einen Resonanzkreis gegeben und dessen Amplitude mit Detektor und Galvanometer gemessen.

Die *Empfindlichkeit* hätte zwar durch Anwendung eines Röhrenvoltmeters statt dieser Anordnung noch erheblich gesteigert werden können, das lohnte sich aber nicht, da schon eine Änderung von $\frac{1}{5}$ Hz festgestellt werden konnte (was einer Kapazitätsänderung von $6 \cdot 10^{-5}$ cm und bei einem Abstand von 1 mm des Meßkondensators einer Längenänderung von $8 \cdot 10^{-8}$ cm entspricht). Außerdem ist die Empfindlichkeit noch von dem Ausgleichkondensator Zi (Zicknerkondensator) abhängig, der aus zwei festen Platten mit gestuftem Abstand und einer halbkreisförmigen, dazwischen beweglichen besteht. Seine Kapazitätsänderung bei 180° Drehung betrug 3,15 cm. Seine Achse war auf drei weitere Achsen mit je 1:10 übersetzt, von denen die letzte eine Skalenscheibe mit 100 Skt. hatte. 1 Skt. entsprach also einem ΔC von $\frac{3,15}{50\,000} = 6,3 \cdot 10^{-5}$ cm. Es konnte mühelos noch $\frac{1}{3}$ Skt. abgelesen werden, so daß die theoretische Empfindlichkeit der Feineinstellung war:

Plattenabstand des Meßkondensators (11,32 cm Durchmesser)	3,0	1,0	0,7 mm
$\frac{1}{3}$ Skt. entspricht	$2 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$ cm (Länge)
(vgl. unten — Störspiegel!)			

Trotz einer starken Federvorspannung ließ sich der tote Gang der dreimaligen Übersetzung nicht unter 100 Skt. herunterdrücken. Wurde jedoch die Endeneinstellung immer in derselben Drehrichtung vorgenommen, so war ein toter Gang nicht mehr nachweisbar.

Die beiden Sender wurden in Zinkkästen, die auf Schwammgummi gesetzt waren, von etwa 1 m^3 Volumen so eingebaut, daß sie einerseits von außen zu bedienen, andererseits mit wenigen Handgriffen

herauszunehmen waren. Die Sender wurden zunächst einzeln durchprobiert, und dabei auftretende Eigenresonanzen beseitigt. Die Verbindungsleitungen zu dem Meßkondensator und dem Zwischenkreis wurden in weiten Messingrohren geführt, so daß die gesamte Schirmanlage unter sich verbunden war. Trotzdem waren die Einwirkungen äußerer elektrischer Felder (bewegter menschlicher Körper) außerordentlich groß, bis es schließlich durch einige Erdungen gelang, die Abschirmung ausreichend zu machen. Wie undefinierbar eine solche Erdung wirkt, geht aus der Tatsache hervor, daß es bei einem ummantelten Kabel von 1 m Länge vollkommen verschieden war, ob der Mantel in der Mitte oder am einen oder am anderen Ende geerdet wurde. Ein unangenehmer Nachteil der Abschirmung war die zusätzliche Kapazität, die gerade im Meßsender mehr als die Hälfte der gesamten Kapazität ausmachte, obgleich das Verbindungsrohr zum Meßkondensator 8 cm Durchmesser hatte.

Trotz dieser Vorsichtsmaßregeln war es auch nach mehrstündigem Laufen der Sender oft nicht möglich, den Zeiger des Galvanometers im Zwischenkreis zur Ruhe zu bringen. Im Anfang wurden diese Störungen meistens auf mechanische Erschütterungen zurückgeführt, weshalb die mechanische Aufhängung (vgl. unten) verbessert, eine geerdete Schutzkappe für den Meßkondensator und ein großer Vorhang angebracht wurden, der die unvermeidlichen Luftströmungen abhalten sollte. Es zeigte sich aber später, daß diese Störungen zum Teil in der elektrischen Apparatur zu suchen waren, und zwar nicht nur in der Hochfrequenzapparatur selbst, in der natürlich für die besten Kontakte gesorgt war (fast alles gelötet), sondern in den völlig undefinierbaren Kontakten aller metallischen Gegenstände im Umkreis, die trotz der Schirmkästen kapazitiv induziert wurden, und dadurch den Sendern Energie entzogen. Dies traf in verstärktem Maße auf den stark verzweigten Stromkreis für die Magnetisierungsspule zu, so daß jede Änderung eines Widerstands und jedes Schalten in dem Starkstromkreis einen Ausschlag hervorrief. Dieser Nullfehler, der durch die Magnetostruktionsmessung eines Quarzstabs oder einfacher durch Schalten bei spannungslosen Klemmen festgestellt wurde, konnte schließlich dadurch auf einen unwesentlichen Betrag heruntergedrückt werden, daß sämtliche Schaltstellen durch Kondensatoren von einigen Mikrofarad überbrückt wurden, die gleichzeitig die Funkenlöschung erleichterten. Vielleicht traten beim Abschalten der Magnetisierungsspule dadurch Schwingungen auf, eine wesentliche Entmagnetisierung konnte aber nie bemerkt werden.

Die praktische Empfindlichkeit, die bei dem soweit als möglich reduzierten Störspiegel erreicht wurde, betrug in den besten Tagen (die letzten Störungen waren nicht mehr zu fassen) etwa $\frac{1}{5}$ Hz, also $\Delta C = 6 \cdot 10^{-5} \approx 1$ Skt., oder

Abstand des Meßkondensators	3,0	1,0	0,7 mm
Meßbare Längenänderung . .	$7 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$ cm

Die durchschnittliche Empfindlichkeit (bei mittleren Störungen) war etwa das Dreifache, die relative Genauigkeit wiederum von erheblich größeren Beträgen, da der oben erwähnte Nullfehler und auch mechanische Fehler hereinspielen. Die Genauigkeit während einer Messung betrug etwa das 5—10fache dieser Zahlen.

Abgesehen von diesen Störungen änderte sich die Schwingungsfrequenz meist stetig in einer Richtung. Dieser „Gang“ konnte entweder von einer Temperaturänderung im Kristall oder von einer ungleichen Ermüdung der Senderbatterien herühren. Da der Meßsender infolge der großen Streuung mehr Energie verbraucht als der geschlossene Vergleichssender, muß die Batterieermüdung immer verschieden sein. Um diesen „Sendergang“ zu kompensieren, wurde die Röhre des Vergleichssenders etwas stärker geheizt.

Für die absolute Genauigkeit war es notwendig, den Abstand der Platten des Meßkondensators oder seine Anfangskapazität zu kennen, die sich natürlich mit jeder neuen Einspannung änderten. Da $\Delta d = -\frac{d^2}{k} \Delta C$ ist, muß der Abstand d sehr genau bestimmt werden. Ihn mit der vorhandenen Mikrometerschraube zu messen, bewährte sich nicht, da die Berührung der beiden Platten nicht exakt festgestellt werden konnte, und außerdem beim Abheben der oberen Platte meistens die Quarzspitze (vgl. mechanischen Teil!) etwas verschoben wurde. Das Genaueste war, die obere Platte mit der Mikrometerschraube um einen kleinen Betrag — 0,01 oder 0,005 mm — zu nähern oder zu entfernen und die Änderung in Skalenteilen abzulesen, also eine direkte Eichung. Diese Messungen streuten aber besonders bei kleinen Abständen stark und mußten 10—20mal wiederholt werden, bis ein einigermaßen sicherer Mittelwert entstand. Da diese Eichung zu zeitraubend war, wurde versucht, durch Einführen eines Dielektrikums zwischen die beiden Platten die Kapazität um einen Betrag zu verändern, aus dem der Plattenabstand berechnet werden konnte. Damit diese Änderung innerhalb des Meßbereichs blieb, mußte das Dielektrikum sehr klein gewählt werden. Es wurden dazu zwei „Eichblätter“ aus 0,08 mm Pertinax von 8 und 12 cm² Oberfläche (Kreisfläche mit Stiel) benutzt. Aus dem Vergleich von zwei oder drei Kapazitätsänderungen mußten sich die etwas unsicheren Größen Dielektrizitätskonstante und Dicke des Eichblatts berechnen lassen. Die Kapazitätsänderungen gehorchten aber nicht der theoretisch ermittelten Formel, sondern es veränderten noch andere Einflüsse, wahrscheinlich die Dämpfung oder der Randeffect, die Wellenlänge des Senders. So wurde die Funktion der Kapazitätsänderung in Skalenteilen beim Einschieben der beiden Eichblätter in Abhängigkeit vom Plattenabstand experimentell aufgenommen (der Plattenabstand wurde dabei durch 10—20fache Eichung festgestellt) und aufgezeichnet (vgl. Fig. 5). Von nun an konnte der Abstand bzw.

der
den
dem
dag
Kurv
nung
1 %
aufge
den.
Vora
für v
komm
lität
sator
nicht
halte
den C
tende
(vgl.
bewe
ein l
mom
Dadu
Genau
um 2

werde
stante
angeh
Kühl
etwa
setzt.
menge
eingel
isolati
ein D
Innen
innen
wärm
meter
abgele

in ve
betru

sucht

der Eichwert für 1 Skt. durch nur zwei Messungen mit den beiden Eichblättern bestimmt werden. Die Messung mit dem Eichblatt selbst war außerordentlich genau, etwa $\pm 0,1\%$,

dagegen konnte die Kurve zur Umrechnung höchstens mit 1% Genauigkeit aufgenommen werden.

Eine wichtige Voraussetzung dafür war aber vollkommene Parallelität der Kondensatorplatten, die nicht leicht einzuhalten war, da die den Quarzstab haltende Bronzefeder (vgl. Fig. 6) auf die bewegliche Platte ein kleines Drehmoment ausübte.

Dadurch wurde die

Genauigkeit erheblich heruntersetzt, so daß die Eichwerte um 2–5% schwankten, wie aus den Eichkurven ersichtlich.

Die *Magnetisierungsspule*, die auf Rollen leicht auf- und abbewegt werden kann, besitzt ungefähr 2560 Windungen auf 80 cm Länge, die Konstante ist 40 Oersted/Amp. Innen ist ein wasserdurchflossener Kühlmantel angebracht. Um Temperaturschwankungen zu vermeiden, wurde das Kühlwasser nicht der Wasserleitung, sondern einem Vorratsgefäß von etwa 50 Litern entnommen und mit einer Preßluftdüse in Umlauf versetzt. Trotzdem drangen bei belasteter Spule noch erhebliche Wärmemengen in den Innenraum, so daß ein schmales Dewargefäß in die Spule eingesteckt wurde. Für Schleifenmessungen war auch diese Wärmeisolation noch nicht ausreichend; das Dewargefäß wurde dann bis etwa ein Drittel mit Wasser gefüllt und dadurch die Wärmekapazität des Innenraums so vergrößert, daß bei belasteter Spule die Temperatur innen während einer Stunde um nur $\frac{1}{10}^{\circ}\text{C}$ stieg. Um solche Erwärmungen zu kontrollieren, wurde an den Quarzstäben ein Thermometer angebracht, das von außen mit einem Fernrohr auf $\pm \frac{1}{100}^{\circ}\text{C}$ abgelesen werden konnte.

Das Erdfeld wurde durch eine zweite einlagige Wicklung in vertikaler Richtung kompensiert. Die Vertikalkomponente betrug ungefähr 0,41 Oersted.

Da die Einkristalle gleichzeitig noch magnetisch untersucht werden sollten, war ein *ballistisches Galvanometer* mit

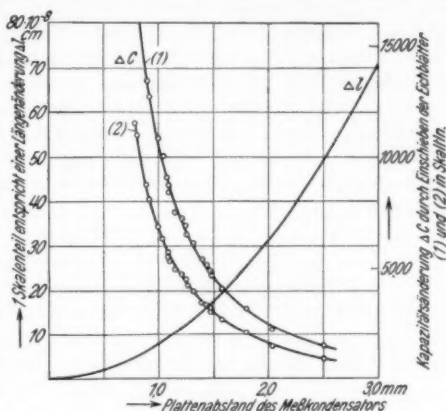


Fig. 5. Eichkurven

Fernrohrablesung angebracht, das eine Empfindlichkeit von $8,7 \cdot 10^{-10}$ cmgsec/mm bei einem äußeren Widerstand von 1500 Ohm hatte. Dazu wurden mehrere ballistische Spulen von 2–10 mm lichter Weite und 1500 Ohm hergestellt. Die Spulen konnten teilweise in die Quarzapparatur eingesetzt werden (vgl. unten), so daß die gleichzeitige Aufnahme von Magnetostriktion und Induktion möglich war. Gerade bei kurzen Kristallen wurden aber die Messungen besser getrennt ausgeführt. Die Eichung des Galvanometers erfolgte mit einer Selbstinduktionsnormale, die Eichung der ballistischen Spulen durch Kommutieren eines bestimmten Stroms in der Magnetisierungsspule.

b) Mechanischer Teil

Die mechanische Apparatur ist an Gummischnüren und Federn aufgehängt. Der Hauptbestandteil ist der Meß-

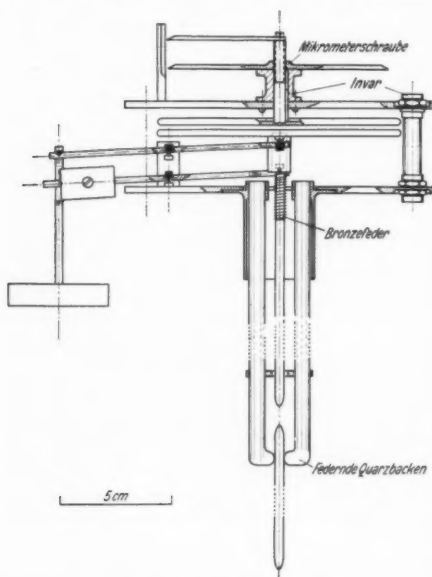


Fig. 6. Meßkondensator

kondestator, der zweimal umgebaut wurde, bis er die in Fig. 6 dargestellte Form hatte. Beim ersten Umbau sollten sämtliche Wärmefehler eliminiert werden — die oben erwähnte Temperaturkonstanz im Innern der Spule betraf ja nur den unteren, geschützten Teil des Gestänges und wurde nur in Ausnahmefällen erreicht. Dieses Gestänge wurde vollkommen aus Quarz hergestellt, die verstellbare Einspannlänge wurde durch einen rauh geschliffenen Quarzstab ermöglicht, der, zwischen drei federnden Quarzstäben eingeklemmt, in jeder Höhe festzustellen war. Die seitliche Sicherung wurde

Meßkondensator, der zweimal umgebaut wurde, bis er die in Fig. 6 dargestellte Form hatte. Beim ersten Umbau sollten sämtliche Wärmefehler eliminiert werden — die oben erwähnte Temperaturkonstanz im Innern der Spule betraf ja nur den unteren, geschützten Teil des Gestänges und wurde nur in Ausnahmefällen erreicht. Dieses Gestänge wurde vollkommen aus Quarz hergestellt, die verstellbare Einspannlänge wurde durch einen rauh geschliffenen Quarzstab ermöglicht, der, zwischen drei federnden Quarzstäben eingeklemmt, in jeder Höhe festzustellen war. Die seitliche Sicherung wurde

durch
steilig
und e
sie d
stab
an d
wird
also
Gesie
daß
Teile
Quar

Meßk
stark
klärt
diese
und l
war
Kond
Platt
Dam
zu S
führt
gelag
(in d
jeden
werd
gesch
setzt
Wer
Nach
es so
ganz
Reib
schie
druck
den

krista
wurd
spitze
wege

durch die abgebildeten Messingringe und -schrauben bewerkstelligt. Die glatten Enden der Einkristalle sitzen auf einer festen und einer beweglichen Quarzspitze auf, gegen Abrutschen sind sie durch Messinghülsen gesichert. Der bewegliche obere Quarzstab führt bis zur unteren Platte des Meßkondensators, die an dieser Stelle nur 1 mm stark ist (gegen Wärmefehler) und wird mit einer Bronzefeder dort angedrückt, sein Gewicht ist also aufgehoben. Der ganze Meßkondensator ist nach dem Gesichtspunkt des Kompensationspendels so durchkonstruiert, daß sich alle Wärmeausdehnungen aufheben müssen. Die Teile, auf die sich diese Methode nicht anwenden ließ, sind aus Quarz (Distanzsäulen) oder Invar (Mikrometerspindel) hergestellt.

Bei der ursprünglichen Lagerung der unteren Platte des Meßkondensators streuten die Meßergebnisse außerordentlich stark, was durch zu große *Reibung* der Parallelführung erklärt werden konnte (etwa 10 g ruhende Reibung; die durch diese Wechselbelastung hervorgebrachte Dehnung in Quarzstab und Kristall, besonders in den Berührungspunkten der beiden, war von der Größenordnung der gemessenen Effekte). Der Kondensator wurde deshalb umgebaut, und die bewegliche Platte auf Spitzen gelagert wie eine Waage auf Schneiden. Damit die Parallelführung nicht statisch überbestimmt war, was zu Spannungen in den Spitzen und zu Verschiebungen geführt hätte, wurde die Kondensatorplatte nur auf drei Spitzen gelagert. Aus demselben Grund mußte eine der Pfannen (in der Zeichnung die linke untere) eben sein, und mußte für jeden Waagebalken ein besonderes Gegengewicht verwendet werden. So konnte eine nahezu reibungslose Parallelführung geschaffen werden, die schon ein leiser Luftzug in Bewegung setzte (Voraussetzung war allerdings die Präzisionsarbeit der Werkstatt des Forschungslaboratoriums, Leitung: Scharrer). Nach dem Einbau wurde die Reibung wieder etwas größer, weil es schwierig war, mit dem beweglichen Quarzstab auf seiner ganzen Länge jegliche Berührung zu vermeiden. Die ruhende Reibung war aber nie größer als etwa 0,5 g. Durch Verschieben des einen Gegengewichts konnte ein beliebiger Meßdruck auf den Einkristall eingestellt werden, er betrug bei den Messungen immer 5 g.

c) Verlauf einer Messung

Bei den Messungen wurde folgendermaßen verfahren: der Einkristall, der wegen der kleinen Remanenz nicht entmagnetisiert war, wurde mit Hilfe von passenden Messinghülsen zwischen die Quarzspitzen eingesetzt, oder wenn ein Ende fremde Kristalle enthielt, oder wegen der Entmagnetisierung (Streuung) nicht mitgemessen werden

sollte, in einigem Abstand vom unteren Ende zwischen die Schrauben eines Messingrings geklemmt und nur oben mit einer Quarzspitze in Verbindung gebracht. Die in den Messinghülsen befindlichen Stellschrauben wurden möglichst nicht angezogen, da sonst das Kristallende in seiner Ausdehnung behindert war. Es war jedoch notwendig, dem Kristall seitlich einen Halt zu geben, da die bewegliche obere Quarzspitze aus Gründen der reibungslosen Führung nirgends anliegen durfte. Längeren Kristallen wurde deshalb kurz über der unteren Einspannung durch möglichst nur ein oder zwei Schrauben des Messingrings eine Führung gegeben. Bei kürzeren wurde die untere, in schwierigen Fällen auch die obere Messinghülse festgeklemt. Natürlich war dann die Meßlänge nicht mehr genau definiert. Genaue Parallelität des Kristalls mit den Kraftlinien und ein einigermaßen sicherer Halt ist unbedingt notwendig, weil sonst der Kristall im Ruhezustand sich etwas schräg legt, und bei hohen Feldern wieder aufrichtet, was eine positive Magnetostriktion vortäuscht. Ein derartiger Fehler konnte jedesmal daran erkannt werden, daß die Meßwerte nicht reproduzierbar waren.

Dann wurde die obere Kondensatorplatte mit der Mikrometerschraube auf den gewünschten Abstand gebracht (im allgemeinen 1 mm) und mit großer Sorgfalt die untere bewegliche Platte parallel ausgerichtet (durch Drehen des Quarzstabs konnte das von der Bronzefeder ausgeübte Moment verändert werden). Nun wurde die Magnetisierungsspule mit dem Dewargefäß hochgezogen, wobei das Quarzgestänge möglichst frei hängen sollte. Zum Luftabschluß wurde an der Öffnung des Dewargefäßes Watte eingestopft. Die ungefähre Lage des Schwebebereichs wurde nun mit dem Lautsprecher gesucht und dann die Schwebungsfrequenz mit dem Galvanometer gemessen. Die Kopplung mit dem Resonanzkreis wurde so eingestellt, daß die Spitze der Resonanzkurve ungefähr Vollausschlag des Galvanometers ergab; die größte Steilheit, also Empfindlichkeit war dann erreicht, wenn die Nullstellung (durch Drehen des Zicknerkondensators) in die Mitte der Galvanometerskala gebracht war.

Nachdem sich die Apparatur beruhigt hatte, wurde langsam der Strom der Magnetisierungsspule eingeschaltet, bis überhaupt ein Ausschlag zu bemerken war. Damit war die Feldstärke für den Beginn der Magnetostriktion bestimmt. Ein Meßpunkt wurde so gewonnen, daß zunächst bei $H = 0$ die Stellung des Zicknerkondensators C_0 abgelesen, dann H_1 eingeschaltet, der entstandene Galvanometerausschlag mit dem Zicknerkondensator kompensiert und diese zweite Stellung C_1 abgelesen, dann wieder bei $H = 0$ C'_0 gemessen wurde. Bei starken Abweichungen ($C_0 - C'_0$) wurde die Messung so lange wiederholt, bis die Differenzen gleichmäßig waren. Das Resultat war dann:

$$\lambda = \frac{\text{Eichwert}}{\text{Kristalllänge}} \cdot \left(\frac{C_0 + C'_0}{2} - C_1 \right).$$

Durch diese Mittelbildung wurde ein gleichmäßiger Sender- oder Temperaturgang eliminiert.

Nachdem der Kristall so bis zur höchsten Belastung der Spule durchgemessen war (etwa 12 A \approx 500 Oe) wurden die Eichblätter nacheinander zwischen die Kondensatorplatten eingeschoben und die dabei auftretende Kapazitätsänderung in Skalenteilen gemessen.

Aus der Eichkurve (Fig. 5) konnte dann der Eichwert, der Wert eines Skalenteils in Längenänderung entnommen werden.

Die magnetische Induktion wurde im allgemeinen außerhalb der Quarzapparatur mit derselben Magnetisierungsspule durch Kommutieren

(vgl.
änder
bestin

tisien
magn
daß
der
sollt
war.
ände
ein
es w
Mög
wäh
also
klein
als
Spul
Mag
men
Spul

unsi
oder
gena
sowi
die
neg
Des
erst
zu
übr

eine
gleic
wer
dies
noch
anw
erw
wer

(vgl. unten) gemessen, bei Schleifenmessungen mit willkürlichen Stromänderungen mußten natürlich A und B gleichzeitig für jeden H -Wert bestimmt werden.

3. Meßergebnisse

a) Magnetisierungskurven

a) Fehlerquellen und Meßverfahren

Eine große Unsicherheit bei der Aufnahme der Magnetisierungskurven der Einkristalle verursachte die starke *Entmagnetisierung*. Die Scherungen waren im allgemeinen so groß, daß von der gemessenen Feldstärke etwa 1% auf den Kristall, der Rest auf die Scherung entfiel. Die Fehler der Meßwerte sollten also unter 1% liegen, was natürlich nicht zu erfüllen war. Schon die Konstante des ballistischen Galvanometers änderte sich mit der Größe des Ausschlags um mehr als 1%, ein Fehler, dessen Korrektur zu kompliziert geworden wäre; es wurden eben sehr kleine und sehr große Ausschläge nach Möglichkeit vermieden. Infolgedessen war es oft notwendig, während einer Messung den Nebenschluß des Galvanometers, also seinen Meßbereich zu verändern, was auch wieder zu kleinen Fehlern führte. Ferner wurde sowohl die Scherung, als auch die Luftlinienkorrektur (die von der ballistischen Spule zuviel erfaßten Kraftlinien) als konstant über die ganze Magnetisierungskurve angenommen, was bei so schlechtem Dimensionsverhältnis, dazu so ungünstigem Größenverhältnis von Spule zu Kristall weitere Fehler ergeben kann.

Dabei ist auch der Absolutwert der jeweiligen Scherung unsicher. Anfangs wurde versucht, den Scherungsfaktor Kurven oder Tabellen zu entnehmen. Da er mindestens auf 1% genau sein sollte, da er sich ferner mit der Permeabilität sowie mit dem Durchmesser ändert, war es verständlich, daß die so gescherten Kurven durchweg über die Ordinate in den negativen Quadranten liefen, also bestimmt falsch waren. Deshalb wurde der etwas kühne Ausweg beschritten, für die ersten Meßpunkte mit kleinem B die Feldstärke einfach $\rightarrow 0$ zu setzen und daraus den (konstanten) Scherungsfaktor für die übrigen Punkte zu entnehmen.

In einem einzigen Fall war eine Kontrollmessung möglich: in einer langen und dünnen Bohrung in dem Kristall muß die Feldstärke gleich der im Material sein und kann dort mit einer Spule gemessen werden, die sich nicht über die homogene Zone hinaus erstreckt. Daß diese homogene Zone selbst bei ganz schlechtem Dimensionsverhältnis noch groß, also diese Feldstärkenmessung bei fast allen *Hohlzylindern* anwendbar ist, wird an anderen Orten beschrieben. In einem der oben-erwähnten Hohlkristalle konnte nun eine so große Spule untergebracht werden, daß die Kommutierung von 1 Oersted noch einen meßbaren

Ausschlag ergeben mußte. Auf diese Weise konnte die Kurve 86a (Fig. 7) mit unbedingt richtigen, höchstens im Anfang ungenauen Abszissenwerten aufgenommen werden. Dieselbe Kurve wurde dann mit dem mittleren Scherungsfaktor aus den Stromwerten der Feldspule berechnet, die Unterschiede sind minimal. Schließlich wurde noch der tatsächliche Scherungsfaktor für jeden Punkt ausgerechnet; kurz vor der Sättigung wird er größer, um dann langsam wieder abzunehmen, was mit den Berechnungen von Würschmidt (10) übereinstimmt. Vor allem weicht die Anfangsneigung dieser Kurve nicht von den anderen Einkristallkurven ab, woraus für das oben beschriebene Scherungsverfahren eine gewisse Berechtigung abgeleitet werden kann.

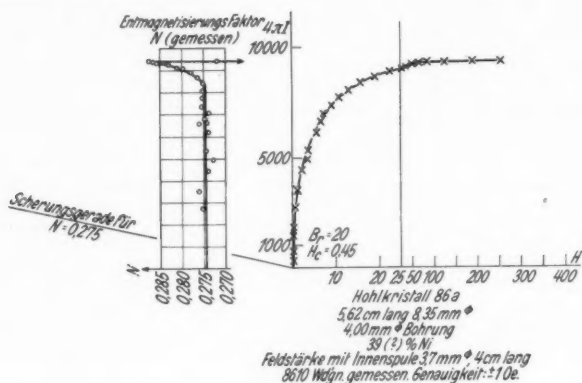


Fig. 7

Die exakte Magnetisierungskurve ist eine Voll-Schleife. Da bei Einkristallen die Breite der Schleife verschwindend ist, und dann eine sich nicht schließende Schleife, wie man sie infolge kleiner sich summierender Fehler meistens erhält, ein schlechtes Bild ergibt, wurden bald nur noch Kommutterungskurven aufgenommen, die erheblich genauer waren. Vom Entmagnetisieren der Einkristalle wurde abgesehen, da die Remanenzen sehr klein waren.

Die Bestimmung der Koerzitivkraft aus Schleifen war infolge deren Ungenauigkeit unmöglich. Dagegen konnte mit ziemlicher Genauigkeit die scheinbare (ungescherte) Remanenz gemessen werden, da sich diese aus der Differenz zweier Galvanometerausschläge von fast derselben Größe, also mit denselben Fehlern ergibt, die sich dann herausheben. Infolgedessen sind diese Werte, auch wenn sie weniger als 1% des ganzen Ausschlags (der Sättigung) betragen, ziemlich zuverlässig,

zumal das Galvanometer nahezu auf 0,1% abgelesen werden kann. Aus der Remanenz wurde dann die Koerzitivkraft so bestimmt (Fig. 8) unter der Voraussetzung, daß die gescherte Schleife die H -Achse senkrecht schneidet, ist $H_c = N \cdot J_r$. Diese Voraussetzung ist bei Einkristallen mit sehr großer Annäherung erfüllt.

Bei der Sättigung muß mit denselben Meß- und Scherungsfehlern gerechnet werden. Hinzu kommt die Unsicherheit in der Querschnittsbestimmung, die bei unrunder Körpern bis zu 10% ausmachen kann. In zweifelhaften Fällen wurde der Querschnitt zur Kontrolle aus Dichte und Gewicht berechnet (immer etwas kleiner als der gemessene). Darüber hinaus sind aber noch sehr große Unstetigkeiten in der Sättigung vorhanden, die notgedrungen durch zufällige kleine Verunreinigungen erklärt werden müssen. Gestützt wird diese Vermutung durch die niedrige Sättigung der Kristalle 15a und 20a (Tab. 2, 80% Ni), die schon aus den Vorversuchen der Kristallherstellung in der Atmosphäre hervorgingen und aus unreineren Materialien erschmolzen waren. Auffallend ist die Sättigung des Kristalls 76c:18000.

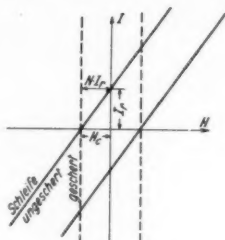


Fig. 8. Koerzitivkraftbestimmung

β) Besprechung der gemessenen Kurven

Die Meßergebnisse sind alle in den Tabellen zusammengestellt. Da nicht sämtliche Magnetisierungskurven veröffentlicht werden konnten, wurden die charakteristischen herausgesucht (Figuren 9–15). Durch die obenerwähnten Ungenauigkeiten kam es, daß bei der wiederholten Messung einer Magnetisierungskurve, unter Umständen schon bei neuer Scherung der Meßwerte, ein anderes Bild entstand. Die Feinstruktur der Kurven ist also mit Vorsicht zu beurteilen. Der Hauptzweck der Untersuchung wurde jedoch im allgemeinen erfüllt, nämlich festzustellen, welche Richtung bei einer Zusammensetzung leicht und welche schwer magnetisierbar ist. Theoretisch müßte dafür die Höhe des Knicks maßgebend sein, leider wies aber höchstens die Hälfte der Kurven einen deutlichen Knick auf (z. B. 72a, 67b), während eine große Anzahl langsam umbog (66b, 81a). Die Erklärung dafür wurde in der Koerzitivkraft gesucht: im großen und ganzen weisen nur die Kurven mit kleiner Koerzitivkraft scharfe Knicke auf. Auffallend sind dabei einige

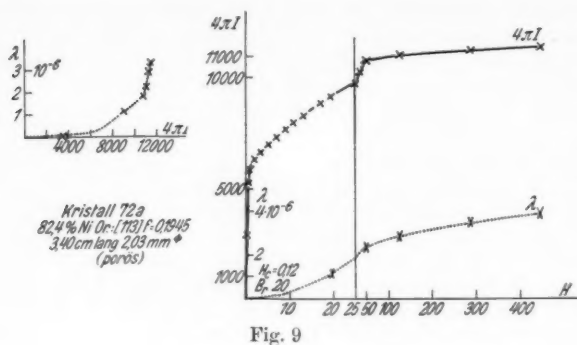


Fig. 9

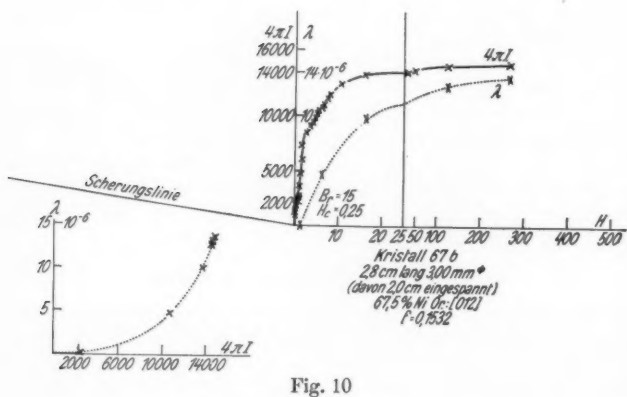


Fig. 10

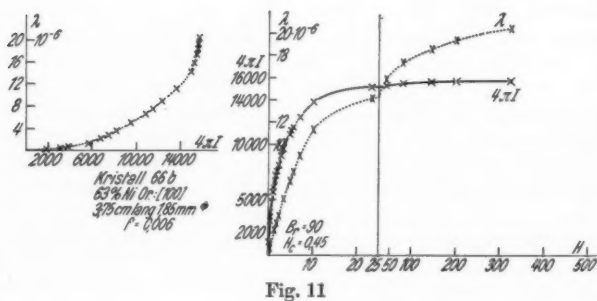


Fig. 11

Kurven mit ausgesprochener Treppenbildung, die teilweise vor dem Knick (81b, 67b), teilweise erst nach dem Knick eintritt (63b). Hier ist es denkbar, daß einzelne Bereiche, die umzuklappen haben, die also an sich zum steilen Teil der Kurve gehören, verspannt sind, und deshalb erst bei einer größeren Feldstärke umklappen, als die übrigen Bereiche von derselben Anfangsrichtung. Diese Verzögerung kann so groß sein, daß das Nachklappen zwischen den Drehvorgang der übrigen Bereiche hinein-

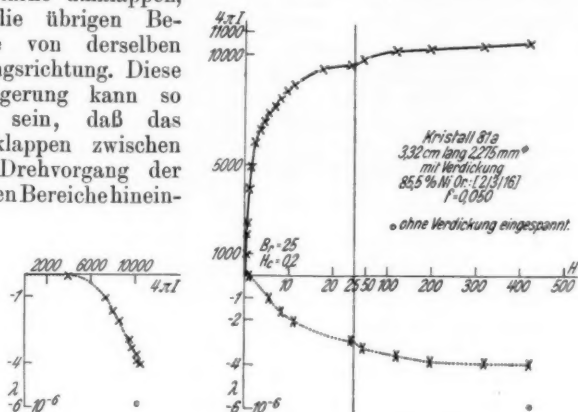


Fig. 12

fällt, also erst nach dem Knick eintritt. Ist eine allgemeine Verspannung vorhanden, so fallen Umlapp- und Drehvorgänge durcheinander, und man erhält eine Kurve ohne Knick. Der Knick bei einem Kristall der leichten Magnetisierungsrichtung, der die Höhe der Sättigung haben müßte, ist immer abgerundet (61a). In diesem Fall könnte die Rundung teilweise durch die Änderung des Scherungsfaktors vor der Sättigung erklärt werden (vgl. oben), die in dieser Richtung liegt.

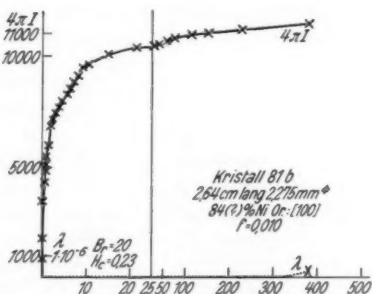


Fig. 13

Angesichts dieser Unsicherheiten war die Bestimmung der leichten Magnetisierungsrichtung nicht immer möglich. Ein-

deutig ist, daß gegen Fe hin (ganz sicher bei 53% Ni) [100], gegen Ni hin (sicher bei 84% Ni) [111] die Hauptrichtung ist. Der Übergang scheint ziemlich deutlich bei 71% Ni zu liegen, da hier je ein schwer und ein leicht magnetisierbarer Kristall

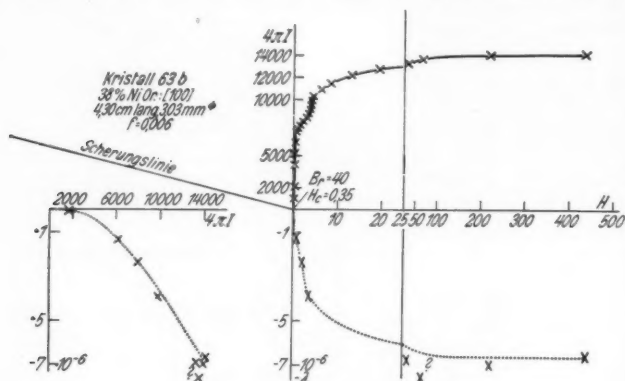


Fig. 14

von [100] vorhanden ist, während ein Kristall von [110] beinahe auch als leicht magnetisierbar zu bezeichnen ist. Überhaupt scheint in dieser Gegend der Unterschied zwischen der

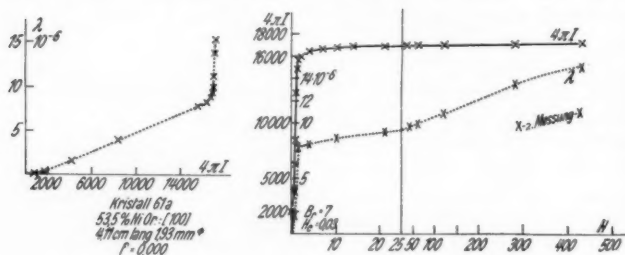


Fig. 15

schweren und leichten Magnetisierbarkeit nicht so ausgeprägt zu sein, da die Knicke durchweg sehr hoch liegen.

Woher die Koerzitivkraft bei den Einkristallen rührt, konnte nicht festgestellt werden. Einige der ersten Kristalle wurden 20 Std. bei 1000° unter Wasserstoff geglüht. Ein Unterschied gegenüber den ungeglühten läßt sich aber in keiner

Weis
haben
gleich
(61 a
der
den
Span
Magn
füllt
herei
59 %
kraft
Zufa
entst

der
tiger
Indu
Läng
offen
komm
Mitte
was
Da S
stehe
kurze
etwa
wäre
mit
(Neig
einig
unter
aber
und
ausz
sich
größ
einig
Sätti
10 h
λ/H-

Weise feststellen (66a gegläht, 66b ungegläht). In einem Fall haben zwei Kristalle aus derselben Schmelze, die auch weiterhin gleich behandelt wurden, völlig verschiedene Koerzitivkräfte (61a und b). Auffallend ist die Abnahme der Koerzitivkraft in der Gegend von 70 bis 80% Ni (Permalloy). Entsprechend den Becker-Kerstenschen (1), (2) Anschauungen über innere Spannungen müßte die Koerzitivkraft im Gebiet der kleinsten Magnetostriktion ihr Minimum aufweisen, was angenähert erfüllt ist. Hier spielt aber deutlich noch ein anderes Moment herein, sonst wäre es unmöglich, daß Kristalle von 53 und 59% Ni, also mit großer Magnetostriktion, nur $\frac{3}{100}$ Koerzitivkraft besitzen. Vielleicht hängen diese Anomalien mit den Zufälligkeiten der Erstarrung und Abkühlung und den dabei entstehenden Inhomogenitäten zusammen.

b) Magnetostriktionswerte

a) Fehlerquellen und Meßverfahren

Außer den schon erwähnten direkten Meßfehlern kann bei der oben beschriebenen Einspannung der Einkristalle ein richtiger Magnetostriktionswert nur gemessen werden, wenn die Induktion und damit die Magnetostriktion über die ganze Länge des Kristalls gleich ist, eine Voraussetzung, die in offener Spule bei jedem Dimensionsverhältnis erst nach vollkommener Sättigung erfüllt ist. Andernfalls müßte in der Mitte des Kristalls eine bestimmte Meßlänge abgegriffen werden, was bei 2—3 cm langen Kristallen nicht mehr in Frage kam. Da Sättigung über die ganze Länge mit den zur Verfügung stehenden 500 Oersted besonders bei schwer magnetisierbaren kurzen Kristallen nicht erreicht werden konnte, sind alle Werte etwas zu klein gemessen. Bei den wenigen langen Kristallen wäre zwar ein Abgriff möglich gewesen, jedoch hätten sie dann mit den kurzen Kristallen nicht verglichen werden können (Neigung der Orientierungsgeraden vgl. unten). Immerhin wurden einige Kristalle — wie schon oben erwähnt — oberhalb vom unteren Ende mit Schrauben eingespannt, der Grund dafür war aber ein praktischer, nämlich dem Kristall einen Halt zu geben, und teilweise Enden mit fremden Kristallen von der Messung auszuschließen (kleine Fehler im Kristall abzusägen, lohnte sich oft nicht, da die Kürzung die Entmagnetisierung vergrößert hätte). Aus der Neigung der λ/H -Kurve läßt sich einigermaßen die Zunahme von λ abschätzen, die bis zur vollen Sättigung zu erwarten ist; im allgemeinen dürfte diese Differenz 10 bis höchstens 20% betragen, in einigen Fällen war die λ/H -Kurve schon waagerecht.

Weit ungünstiger wirkte sich dieser „Verteilungsfehler“ auf die Zwischenwerte, besonders der λ/B -Kurve aus, die in den meisten Fällen trotzdem aufgezeichnet wurde, da sie im Gegensatz zur λ/H -Funktion einen direkten physikalischen Zusammenhang darstellt (vgl. unten). Die Unbrauchbarkeit der meisten dieser Kurven ist daran zu erkennen, daß nach Erreichung der Sättigung in der Mitte bei der ballistischen Spule die Magnetostriktion noch zunimmt, bis auch die Enden gesättigt sind. In ähnlicher Weise setzen sich die Zwischenwerte der λ/B -Kurve als Mittel von ganz verschiedenen Magnetostriktionen zusammen. Irgendeine Beziehung aus der Kurvenform abzuleiten, ist also nicht angängig.

Magnetostruktions-Schleifen-Messungen fielen zunächst noch viel ungenauer aus als Magnetisierungsschleifen, da der Sender- und Temperatur-„Gang“ oft ein Mehrfaches der Sättigungsmagnetostriktion ausmachte.

Tabelle 1

Kristall	% Ni	cm lang	mm ϕ	Orientierung	f	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$	$4\pi J_{\infty}$	Magnetisierung	H_c
60a	33	3,50	1,93	[103]	0,090	— 0,6	13000?	schwer	0,2?
60b	33	5,95	1,90	[100]	0,000	— 0,6 — 1,4 — 0,55	8000	?	0,25
60c	33	4,37	1,95	[236]	0,222	5,4 6,5	11000	schwer	0,4
60d	33	5,5	2,0	[122]	0,296	16,8 15,4	12000	schwer	0,25
63a	38	5,68	3,01	[156]	0,244	17,5	14800	schwer	0,3
63b	38	4,30	3,03	[100]	0,006	— 6,6	14000	?	0,35
76a	44	3,38	2,00	[058]	0,200	13,4	15200	schwer	0,7
76b	44	4,50	1,95	[127]	0,055	— 0,3 — 1,0	16800	leicht	0,6
76c	44	3,30	1,95	[456]	0,314	23 25 36?	18000 17800	schwer	0,35
76d	45,4 (analys.)	4,12	1,95	[016]	0,030	0,0 — 1,5 — 0,8 — 0,5	16500	leicht	0,6
76e	44	2,95	1,95	[115]	0,085	— 0,5	—	—	—
59a	48	15,9	4,15	[017]	0,0255	4,7	15000	leicht	0,45
61a	53,5	4,11	1,93	[100]	0,000	15 11?	17200	leicht	0,03
61b	53,5	6,15	1,91	[125]	0,115	16 18	16800	?	0,24
65a	59,5	8,34	3,00	[126]	0,128	17,5 20	14000 15000	leichter	0,03
65b	59,5	9,36	3,13	[236]	0,202	23,4 19,4	14900 14500	?	0,18

Kri-
stall66a
66b
67a
67b
87a
87b
87c
88a
89a
15a
20a
78a
78b
70a
72a
81a81b
75a
75b
79a
79b
79c
82a
82b
(hatEs w
Temp
komp
Nur
gneto
Dage
größt
hebli
Nähe
Eink
oben
diese

β) B

bare
nur
Kris
aner

Tabelle 2

Kristall	% Ni	cm lang	mm ϕ	Orientierung.	f	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$	$4\pi J_\infty$	Magnetisierung	H_c
66a	63	2,30	1,82	[122]	0,297	15	15000	leichter	0,4
66b	63	3,75	1,85	[100]	0,006	20,5	15700	?	0,45
67a	67,5	2,34	2,98	[237]	0,1815	14	—	—	—
67b	67,5	2,80	3,00	[012]	0,1532	13	14700	schwer	0,25
87a	71	9,88	2,60	[100]	0,000	20	13400	leicht	0,09
87b	71	2,25	2,70	[018]	0,015	17,5	14200	schwer	0,2
87c	71	2,54	2,53	[110]	0,240	10,5	14500	leicht?	0,1
88a	77,5	3,53	2,50	[100]	0,038	9,5	12900	schwer?	0,05
89a	77	2,56	2,20	[012]	0,155	1?	13800	schwer?	0,03
15a	80?	6,85	2,25	[114]	0,118	7,2	9600	leicht?	0,1
20a	80?	8,29	2,37	[112]	0,281	1,6	10200	—	0,1
78a	82	4,56	2,13	[011]	0,259	0,9	11000	leicht	0,1
78b	82	2,43	2,26	[125]	0,140	4,7	12600	schwer?	—
70a	82,5	2,20	1,93	[110]	0,236	1,1	11900	leicht?	0,35
72a	82,5	3,40	2,03	[113]	0,194	3,9	11300	schwer	0,1
81a	85,5	3,32	2,28	[118]	0,050	— 4	10500	schwer	0,2
(analys.)									
81b	84	2,64	2,28	[100]	0,010	— 6	11500	schwer	0,23
75a	90,5	3,12	1,96	[447]	0,288	— 8,2	9400	leicht?	0,35
75b	90,5	2,55	1,96	[233]	0,314	— 7,9	9600	leicht?	0,2
79a	91	7,34	2,10	[135]	0,207	— 10	8000	schwer?	0,17
79b	91	2,02	2,26	[239]	0,140	— 12	Scherung zu groß	—	—
79c	91	1,99	2,10	[157]	0,224	— 13		schwer?	—
82a	100	3,30	2,30	[145]	0,242	— 30	7200	schwer	0,26
82b	100	4,72	2,40	[100]	0,000	— 45	6600	schwerer	1,4

(hat mehrere Korngrenzen)

Es wurde versucht, den Sendergang als Gerade über der Zeit, den Temperaturgang aus den Thermometerablesungen zurückgerechnet, zu kompensieren. Trotzdem erhielt man zunächst unmögliche Schleifen. Nur das konnte dabei festgestellt werden, daß eine Remanenz der Magnetostriktion bei Einkristallen nicht vorhanden ist (analog $J_r \rightarrow 0$). Dagegen konnte bei einem längeren harten Nickelstab in einer mit größter Sorgfalt durchgeführten Schleifenmessung einwandfrei eine erhebliche Remanenz festgestellt werden (im Gegensatz zu Dietsch (9)). Näheres über diese Schleifenmessung ist a. a. O.¹⁾ veröffentlicht. Bei Einkristallen konnte also die Remanenz vernachlässigt und nach dem obenerwähnten Schema $O \rightarrow H \rightarrow O$ gemessen werden, was nur unter dieser Bedingung zulässig ist.

§) Besprechung der Magnetostruktionsmessungen (vgl. Tabelle und Kurven)

Im allgemeinen gingen aus einer Schmelze nur zwei brauchbare Kristalle hervor, ausgezeichnete Orientierungen waren selten, nur [100] kam hie und da vor. Um auch dazwischenliegende Kristalle in das System einreihen zu können, wurde die allgemein anerkannte Beziehung [Akulov (11), R. Becker (1)] benutzt:

1) Ztschr. f. Phys. 77. S. 395. 1932.

$$\lambda = p_0 + p_1 (\cos^2 \alpha_1 \cos^2 \alpha_2 + \cos^2 \alpha_2 \cos^2 \alpha_3 + \cos^2 \alpha_3 \cos^2 \alpha_1),$$

$$\lambda = p_0 + p_1 \cdot f$$

f = Orientierungsfaktor,

wobei $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ die drei Winkel zwischen der Kristallachse und den Gitterkanten sind. Bei den Legierungen 45% Ni und 33% Ni waren mehr als zwei Einkristalle vorhanden, also eine Nachprüfung dieser Beziehung möglich. Daß sie dort nicht sehr gut erfüllt ist, muß mit den Inhomogenitäten zusammenhängen, besonders bei 33% Ni, einer nicht ganz stabilen Legierung. Daß

Inhomogenitäten vorhanden sind, zeigt schon die Verschiedenheit der Sättigungen. Nimmt man die Gültigkeit der obigen Funktion an, so genügt es, für jede Zusammensetzung zwei verschiedene Richtungen zu untersuchen, die aus Gründen der Genauigkeit möglichst auseinanderliegen sollten.

Am besten trägt man λ über dem Orientierungsfaktor auf (Fig. 16) und erhält dann für jede Zusammensetzung eine Gerade. Diese Gerade hat bei 33% Ni positive Nei-

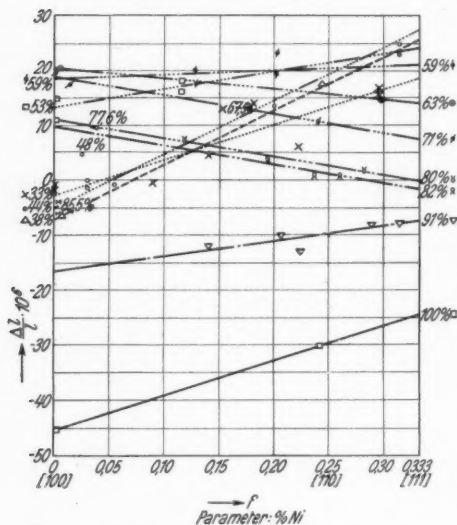


Fig. 16.
Magnetostriktion über der Orientierung

gung und einen negativen Achsenabschnitt auf der Ordinate. Mit zunehmendem Ni-Gehalt verschiebt sie sich zunächst parallel nach oben bis etwa 59% Ni; hier dreht sie sich langsam und sinkt dann wieder parallel zu sich bis über 80% Ni, wo eine zweite Drehung stattfindet, so daß sie bei 100% Ni wieder ihre ursprüngliche Neigung nur bei stark negativem Achsenabschnitt besitzt.

Aus den Werten der Geraden für die Abszissen $f = 0$ [100], $f = 0,250$ [110] und $f = 0,333$ [111] läßt sich dann die

Magnetostriktion in diesen Hauptrichtungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung aufzeichnen (Fig. 17). Die Schnittpunkte der 3 Kurven liegen bei etwa 59% Ni und bei 85,5% Ni. Der letztere Wert ist ziemlich genau, da der Kristall 81a, der die Zusammensetzung der Horizontalen aufweisen muß, extra analysiert wurde. Aus dem Unterschied der Magnetostriktion von 81a und b läßt sich durch ungefähre Interpolation feststellen, daß 81b etwa 2% weniger Nickel enthält als der aus derselben Schmelze stammende Kristall 81a. Der Unterschied der Sättigung der beiden liegt in der gleichen Richtung.

Auffallend ist, daß bei 44% Ni die Magnetostriktion in der [100]-Richtung ein Maximum erreicht und dann wieder zurückgeht. Bei 38% ist diese Erscheinung unsicher, mindestens sehr gering, und sonst trat sie in dem ganzen Bereich nirgends auf.

Bedauerlich ist die Unbrauchbarkeit der λ/B -Kurven. Aus dieser Funktion könnte bei eindeutigen Dreh- oder Klappvorgängen das Verhältnis der atomaren λ - und J -Komponenten ermittelt werden. Z. B. müßten bei einem unverspannten

[100]-Kristall (leichte Richtung) die Klappvorgänge um 90° von denen um 180° auf der Länge der Magnetisierungskurve getrennt sein, da sie voraussichtlich verschiedene Energien, also verschiedene Feldstärken benötigen. Die Umlappungen um 90° sind mit einer Magnetostriktion verbunden, nicht aber die um 180°. Da nun bei jedem 90°-Klappen derselbe Beitrag je zur Magnetostriktion und zur Magnetisierung geliefert werden muß, hat die λ/B -Kurve auf dem Stück der reinen 90°-Umlappungen geradlinig zu verlaufen. Diese Überlegungen werden

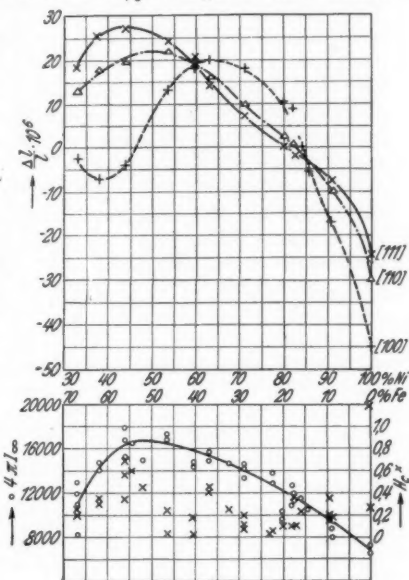


Fig. 17.
Magnetostriktion über der Zusammensetzung;
unten: Sättigung und Koerzitivkraft

durch die λ/J -Kurven 81a, 63b und 61a sehr wahrscheinlich gemacht. Da der „Verteilungsfehler“ analog dem Scherungsfaktor nahezu konstant sein muß, kann er die Proportionalität nicht beeinträchtigen.

c) Permalloyproblem

Wie zu erwarten war, nimmt auch unter den Einkristallen Permalloy eine besondere Stellung ein durch seine auffallend kleine Koerzitivkraft, und damit durch seine geringe Verspannung. Es fällt aber in seiner Zusammensetzung nicht mit der Änderung der leichten Magnetisierungsrichtung zusammen, nicht mit dem Minimum der durchschnittlichen (polykristallinen) Magnetostriktion und nicht mit der Gleichheit der Magnetostriktion in allen Richtungen. Dagegen liegt es ungefähr in der Mitte dieser drei ausgezeichneten Zusammensetzungen.

Begreiflich ist nach Becker-Kersten, daß für eine kleine Koerzitivkraft die Magnetostriktion klein sein muß und daß sie in allen Richtungen möglichst gleich sein muß. Ein Zusammenhang der Änderung der Magnetisierungsrichtung mit der Koerzitivkraft kann folgendermaßen dargestellt werden. Aus der Tatsache, daß die Knicke der Magnetisierungskurven in der Gegend von 70–80% Ni, also in der Nähe dieser Richtungsänderung sehr hoch liegen, läßt sich entnehmen, daß die Kristallenergie dort auffallend klein ist, daß also die Drehung des J -Vektors in die Richtung der schweren Magnetisierbarkeit verhältnismäßig leicht vor sich geht. Beim Abkühlen eines Ferromagnetikums entstehen nun nach Becker-Kersten dadurch innere Spannungen, daß unterhalb des Curiepunkts die Magnetostriktion auftritt und in der Richtung von J eine Längenänderung des Bereichs bewirkt. Die Richtung der einzelnen J -Vektoren muß aber verschieden sein, da der Zustand des Kristalls nach außen unmagnetisch sein soll. Die J -Vektoren müssen die Hauptlagen der leichten Magnetisierbarkeit einnehmen [z. B. bei [100] aufeinander senkrecht stehen], infolgedessen muß eine Verspannung bei der Abkühlung eintreten. Ist nun wie im Fall von Permalloy die Drehung des J -Vektors im Atom nur mit sehr kleinem Aufwand an Energie verbunden, so können sich größere innere Spannungen durch diese Drehung etwas ausgleichen.

Die Anregung zu dieser Arbeit ist ausgegangen von Hrn. Prof. Dr. R. Becker; dafür, für seine wertvolle Unterstützung und sein lebhaftes Interesse möchte ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

F. 1A

der
Hrn.
pflichDr.
Verf
bis
retiskrist
der
krist
kurv
Die
Ni
Pern
Mitt
Mag
krist
Mag

S. 57

S. 75

S. 9

der
1922

Die Arbeit wurde ausgeführt im Forschungslaboratorium der Siemenswerke in Berlin-Siemensstadt, dessen Leiter, Hrn. Prof. Dr. Gerdien, ich mich zu großem Dank verpflichtet fühle.

Weiter zu danken habe ich Hrn. Dr. Masing und Hrn. Dr. von Auwers, die mir in ihren Laboratorien alles zur Verfügung stellten, die Arbeit in allen Einzelheiten von Anfang bis Ende verfolgten und mir sehr viele praktische und theoretische Ratschläge, wie auch literarische Hinweise gaben.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Ni-Fe-Einkristallen geschildert, das als Besonderheit die Erschütterung der Schmelze während des Erstarrens aufweist. Von den Einkristallen von $30 \div 100\%$ Ni werden die Magnetisierungskurven aufgenommen und die Magnetostriktionen gemessen. Die Richtung der leichten Magnetisierbarkeit ist von $30-71\%$ Ni [100], von $71-100\%$ Ni [111]. Die Sonderstellung von Permalloy besteht wahrscheinlich darin, daß es die günstigste Mitte zwischen dem Wechsel der Richtung der leichten Magnetisierbarkeit (71% Ni), dem Verschwinden der polykristallinen Magnetostriktion (83%) und der Gleichheit der Magnetostriktion in allen Richtungen ($85,5\%$) einnimmt.

Literaturverzeichnis der angezogenen Literatur

- 1) R. Becker, Ztschr. f. Phys. **62**. H. 3-4. S. 253. 1930.
- 2) M. Kersten, Ztschr. f. Phys. **71**. S. 553. 1931.
- 3) A. Schulze, Arch. f. Elektr. **18**. S. 683. 1927.
- 4) Yosio Masiyama, Science Reports Tohoku Im. Univ. **20**. S. 574. 1931.
- 5) Honda u. Masiyama, Science Reports Tohoku Imp. Univ. **15**. S. 755. 1926.
- 6) Yosio Masiyama, Science Reports Tohoku Imp. Univ. **17**. S. 945. 1928.
- 7) G. J. Sizoo, Ztschr. f. Phys. **57**. S. 106. 1929.
- 8) L. Graf, Ztschr. f. Phys. **67**. S. 388. 1931.
- 9) G. Dietsch, Ztschr. f. techn. Phys. **12**. S. 380. 1931.
- 10) J. Würschmidt, Theorie des Entmagnetisierungsfaktors und der Scherung von Magnetisierungskurven, Vieweg & Sohn, Braunschweig 1925.
- 11) N. S. Akulov, Ztschr. f. Phys. **59**. S. 254. 1930.

(Eingegangen 18. Juni 1932)

**Turmalinresonatoren
bei kurzen und ultrakurzen Wellen**

Von V. Petržílka

(Mitteilung aus dem Heinrich-Hertz-Institut für Schwingungsforschung)

(Mit 20 Figuren)

Zur Kristallsteuerung von ultrakurzen Wellen werden neuerdings Turmalinkristalle verwendet.¹⁾ Die nachstehend beschriebenen Versuche hatten das Ziel, die Voraussetzungen und Bedingungen zu ermitteln, unter denen Turmalinplatten als *Resonatoren* zur genauen Bestimmung oder Überwachung der Frequenz eines Senders im Gebiet der kurzen und ultrakurzen Wellen Verwendung finden können.

Bei den Versuchen wurden zwei feingeschliffene rechteckige Quarzplatten (Platte I und II) und vier polierte, kreisförmige Turmalinplatten (Platte III, IV, V und VI) von den in der Tabelle zusammengestellten Abmessungen benutzt.

Quarzplatte	Dicke mm	Länge mm	Breite mm	Wellenlänge m
I	0,245	25,2	18,0	24,9
II	0,380	20,0	20,0	37,5

Turmalinplatte	Dicke mm	Durchmesser mm	Wellenlänge m
III	0,115	10,7	9,14
IV	0,242	10,2	19,40
V	0,251	10,0	19,97
VI	0,773	12,0	61,68

Die Quarzplatte I hat neben der Hauptwelle drei sehr naheliegende Nebenwellen, so daß es überhaupt unmöglich war, festzustellen, welche von diesen vier Wellen die Hauptwelle ist. Derselbe Fall tritt auch bei der Platte II auf. Quarzplatten mit der von Straubel²⁾ angegebenen Umrandung, die die Einwelligkeit garantieren soll, stehen für diese ganz kurzen Wellen leider noch nicht zur Verfügung. Die Quarze kamen wegen ihrer Mehrwelligkeit als Resonatoren nicht in Betracht

und darum wurden die weiteren Versuche mit Turmalinplatten vorgenommen, die neuerdings von Straubel¹⁾ zur Steuerung von Ultrakurzwellensendern verwendet worden sind.

1. Piezoelektrische und elastische Eigenschaften von Turmalinplatten

Die von der Firma Zeiss gelieferten Turmalinplatten sind so geschliffen, daß die optische Achse, die beim Turmalin mit der elektrischen zusammenfällt, senkrecht zur Ebene der Platte steht. Die piezoelektrische Konstante des Turmalins ist zwar in der Richtung der elektrischen Achse um etwa 10% kleiner als die des Quarzes, aber die Eigenfrequenz einer Turmalinplatte ist um 35% größer als die einer Quarzplatte von derselben Dicke. Die Eigenfrequenz ist annähernd gegeben durch die Formel

$$(1) \quad f = \frac{3,75}{d_{\text{mm}}} \cdot 10^6 \text{ Hertz,}$$

wobei d die Dicke der Turmalinplatte in mm ist.

Legt man in einen Turmalinkristall ein rechtwinkliges Koordinatensystem XYZ , so daß die Z -Achse mit der elektrischen (= optischen) Achse, die XY -Ebene mit der Ebene der Turmalinplatte zusammenfällt und bezeichnet man den reziproken Wert des Elastizitätsmoduls als Dehnungsmodul $s = 1/E$, dann ist nach Voigt⁴⁾ der Dehnungsmodul in einer durch die Richtungskosinus ξ, η, ζ bestimmten Graden durch die Gleichung

$$(2) \quad s = s_{11}(1 - \zeta^2)^2 + s_{33}\zeta^4 + (s_{44} + 2s_{13})\zeta^2(1 - \zeta^2) + 2s_{14}\eta\zeta(3\xi^2 - \eta^2)$$

gegeben. Für das gewählte Koordinatensystem ist in der Plattenebene $\zeta = \cos \gamma = 0$, also $s = s_{11}$ oder

$$E = E_{11} = \text{const}$$

in der ganzen XY -Ebene; mit anderen Worten: der Schnitt der XY -Ebene, d. h. der Ebene der Turmalinplatte, mit der Elastizitätsfläche ist ein Kreis. Will man also, wie bei den Quarzen, zur Beseitigung der Nebenwellen die Plattenbegrenzung so ausführen, daß man die Quadratwurzeln der betreffenden Elastizitätsmoduln vom Anfangspunkt aus aufträgt, so kommt man bei den Turmalinplatten auf die Kreisform. Zwar werden die Nebenwellen durch die Kreisform nicht beseitigt, sie werden jedoch in solchem Umfange unterdrückt, daß bei normaler Anregung der Platte nur die Hauptwelle auftritt und die Nebenwellen gar nicht bemerkbar sind.

2. Versuche im Neon

Zuerst wurden die Leuchterscheinungen, die beim Quarz in verdünnten Gasen auftreten [vgl. Leuchtquarzresonatoren nach Giebe und Scheibe³⁾], auch an den Turmalinplatten untersucht. Der zu untersuchende Turmalin wurde in einen Rezipienten gebracht, der mittels einer Hochvakuumpumpe evakuiert wurde, alsdann erfolgte die Füllung des Glaskolbens mit Neon. Zur Messung des Druckes im Bereich 10^{-5} bis 20 mm Hg wurde ein McLeod-Manometer benutzt. Zwischen

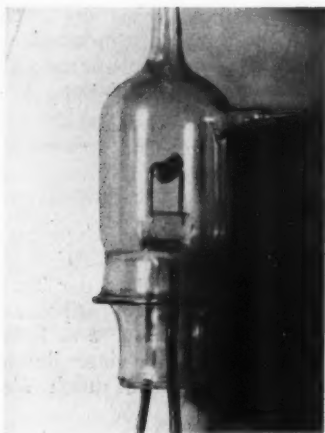


Fig. 1

die Diffusionspumpe mit dem Manometer und dem Teil, wo der den Turmalin enthaltende Rezipient und der Vorratskolben mit reinem Neon angeschlossen wurden, war eine mit flüssiger Luft gekühlte Gasfalle angebracht.

Die Turmalinplatten wurden in derselben Fassung wie die Quarzresonatoren befestigt. Fig. 1 zeigt einen solchen Halter. Eine metallische Platte, auf der die Turmalinplatte liegt, dient als eine Elektrode, ein der Platte gegenüber gestellter Drahtbügel als zweite Elektrode. Die Fassung ist unten mit einem Schliff versehen und kann in den oben genannten Rezipienten einge-

setzt werden. An der rechten Seite des Kolbens wurde ein Palladiumröhrchen eingeschmolzen, um gegebenenfalls reinen Wasserstoff hineindiffundieren zu lassen.

Der Kolben mit der Turmalinplatte wurde bei den Versuchen zuerst 2—3 Stunden lang an die Hochvakuumpumpe angeschlossen und so lange ausgepumpt, bis das Vakuum über 10^{-6} mm Hg gestiegen und nicht mehr mit dem McLeod-Manometer meßbar war. Dann wurde die Pumpe abgestellt und der Kolben mit Neon von 2—3 mm Hg Druck gefüllt. Die Zuführungen zu den Elektroden wurden an die Enden einer Spule, die mit einem Sender induktiv gekoppelt wurde, angeschlossen. Durch Abstimmung der Senderwelle auf die Eigenwelle des Turmalins wurde in der Resonanz das Neon zwischen der Turmalinplatte und der gegenüberstehenden Elek-

trode
Bild, d
aufgen
diese
Man k
um di
des R
zulege
nicht
tischen

N
40 m
erst d
Ankop
des G
tige I
gleitet
Umge
Das
auf u
schon
sache,
nur d
beoba
wenn
weller
auf a
Z
Isolie
das N

trode zum Leuchten gebracht, wie Fig. 2 zeigt. Aus diesem Bild, das mit der Platte V bei einem Neondruck von 3,5 mm Hg aufgenommen wurde, sieht man, daß bei Turmalinkristallen dieselben Leuchterscheinungen wie bei Quarz auftreten können. Man könnte also ebenso Turmalinleuchtresonatoren benutzen, um die Resonanz festzustellen und mit der gegebenen Welle des Resonators die Senderwelle zu kontrollieren oder festzulegen, wenn bei den in Frage kommenden hohen Frequenzen nicht noch besondere Schwierigkeiten aufträten, die einer praktischen Verwendung solcher Leuchtresonatoren im Wege stehen.



Fig. 2.

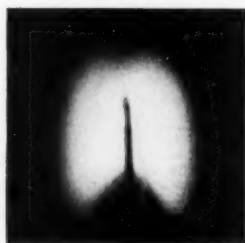


Fig. 3.

Wellenlänge $\lambda = 19,97 \text{ m}$

Normalerweise erhält man bei den kurzen Wellen unter 40 m die in Fig. 2 dargestellte Leuchterscheinung nicht oder erst dann, wenn man nach mühsamen Versuchen die günstigste Ankopplung des Resonators und eine geeignete Dosierung des Gases im Kolben gefunden hat. Fast immer ist die richtige Leuchterscheinung, die direkt an der Platte entsteht, begleitet von einem schwachen Nebenleuchten des Gases in der Umgegend der Platte und an den Elektroden, wie Fig. 3 zeigt. Das Nebenleuchten tritt manchmal schon vor der Resonanz auf und bleibt fast immer noch bestehen, wenn die Resonanz schon überschritten ist. Das ist eine sehr unangenehme Tatsache, denn man muß dann für die Bestimmung der Resonanz nur die Veränderung der schon vorhandenen Leuchterscheinung beobachten, wobei man sich leicht täuschen kann, besonders, wenn die Kristallplatte neben der Hauptwelle auch Nebenwellen besitzt. Es wurde also versucht, das Nebenleuchten auf alle Fälle zu verhindern.

Zuerst wurden die Elektroden im Kolben mit einem Isolierstoff, z. B. Schellack, überstrichen. Es gelang nicht, das Nebenleuchten dadurch zu beseitigen.

Es wurde versucht, auch mit Vorspannung zu arbeiten, zuerst mit der Anordnung der Elektroden, wie Fig. 1 zeigt, später auch mit drei Elektroden (Fig. 4). Obwohl zahlreiche Versuche bei verschiedensten Schaltungen mit Gleich- und Wechselspannung als Hilfsspannung durchgeführt wurden, konnte man doch nicht sagen, daß dadurch die Leuchterscheinung brauchbarer wurde.

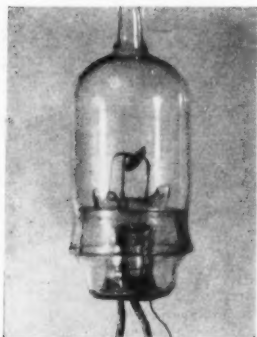


Fig. 4

Manchmal konnte man dabei die ganz normalen Leuchterscheinungen beobachten, manchmal dagegen hatte sich die Leuchterscheinung bei Verwendung der Vorspannung sogar verschlechtert, und es war nicht möglich, irgendwelche reproduzierbaren Bedingungen für das richtige Leuchten des Resonators zu finden. Die dabei auftretenden Erscheinungen sind überhaupt sehr kompliziert, wie Kirchner⁵⁾ gezeigt hat.

Die einzige Möglichkeit, die Leuchterscheinung zu verbessern, besteht darin, daß man zum Neon ein anderes Gas hinzufügt. Zu diesem Zweck wurde durch Erhitzung des in dem Kolben eingeschmolzenen Palladiumröhrchens Wasserstoff eingeführt. Auf diese Weise geht mit steigendem Druck das Nebenleuchten zurück und die ganz normale Leuchterscheinung tritt auf, wobei die Farbe des Leuchtens von rosa in violett übergeht. Die normale Leuchterscheinung existiert aber auch dann nur in einem kleinen Bereich, und bei festerer Ankopplung kommt wieder das unerwünschte Nebenleuchten.

Daß das störende Nebenleuchten die normale Leuchterscheinung stets begleitet, scheint nach den Arbeiten von Kirchner⁵⁾ und neuerdings von Rhode⁶⁾ darauf zurückzuführen zu sein, daß die Brennspannung bei kurzen Wellen außerordentlich klein, ja sogar kleiner als die Ionisations- und Anregungsspannung ist. Rhode zeigt, daß bei einer Welle von 4,32 m die Brennspannung zwischen 0,2 und 2 mm Hg bei einem Abstand der Elektroden von 19 mm fast konstant und $\approx 10,5$ Volt ist. Außerdem ist die Löschspannung von der Zündspannung verschieden und der Unterschied vielleicht auch noch von der Wellenlänge abhängig. Aus der leichten Anregbarkeit der Edelgase bei kurzen Wellen kann man sich

also le
Resona
der Un
sich d
und Lö
weiter
diese
niedrig
als Ind
wenden

B
Quarz
abgest
Schwin
man n
kreises
Resona
fließen
Enden
genutzt
die Qu
kann
die ve
mit d
selben

M
auch l
der S
nungs
Mitte
Strom
die Zü
bei ku
ist, ka
messen
mit re
Glimm
Punkt
häuse
man z
den S
ab. K

also leicht erklären, daß das durch die auf dem Turmalin im Resonanzfalle auftretenden Ladungen angeregte Neon auch in der Umgegend der Elektroden zu leuchten beginnt und daß sich das Leuchten wegen des Unterschiedes zwischen Zünd- und Löschspannung noch nach dem Überschreiten der Resonanz weiter halten kann. Da liegt der Gedanke nahe, ob man gerade diese Tatsache, daß Edelgase bei kurzen Wellen schon bei so niedrigen Spannungen anregbar sind, auf irgendwelche Weise als Indikator für die auftretende Resonanz des Turmalins verwenden könnte; darüber berichtet das nächste Kapitel.

3. Versuche mit dem Absorptionsverfahren

Bekanntlich hat im Jahre 1922 Cady⁷⁾ gezeigt, daß ein Quarzresonator, der zu einem auf die Welle des Resonators abgestimmten Schwingungskreis parallel geschaltet ist, den Schwingungszustand des Kreises stark beeinflußt. Verändert man nämlich die Frequenz der in der Spule des Schwingungskreises induzierten EMK und kommt man auf die Welle des Resonators, so erfolgt starker Rückgang des durch die Spule fließenden Stromes und dadurch auch der Spannung an den Enden der Spule. Diese Eigenschaft hat Meissner⁸⁾ ausgenutzt, um einige Schaltungen anzugeben, in denen man die Quarze zur Frequenzkontrolle benutzen kann. Denn man kann durch Beobachtung des Stromminimums in der Spule die veränderliche Frequenz auf die Frequenz des Resonators mit der Genauigkeit von $0,01\%$ einstellen, d. h. mit derselben Genauigkeit wie bei Leuchtresonatoren.

Man kann also diese Eigenschaft der Kristallresonatoren auch bei kurzen Wellen verwenden, wenn man an die Enden der Spule einen Spannungsmesser oder in die Mitte der Spule einen Strommessenerschaltet. Weil die Zündspannung gerade bei kurzen Wellen so klein ist, kann als Spannungsmesser sehr bequem eine mit reinem Neon gefüllte Glimmlampe benutzt werden, die man (Fig. 5) zwischen die Punkte 1 und 2 legt, oder nach dem Vorschlag von Prof. Leithäuser eine ganz kleine (max. Strom 50 MA) Glühlampe, die man zwischen die Punkte 3 und 4 anschaltet. Zuerst stimmt man den Schwingungskreis annähernd auf die Welle des Resonators ab. Kommt man jetzt mit der Senderwelle auf die Welle des

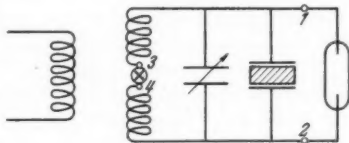


Fig. 5

Resonators, so leuchtet die Glimmlampe bzw. die Glühlampe in einem breiten Bereich; sobald wir aber genau auf die Welle des Resonators kommen, tritt ein sehr scharfer Rückgang des Leuchtens bzw. Glühens auf, dessen Minimum man außerordentlich scharf einstellen kann. Der Turmalin liegt dabei auf einer metallischen Platte, die als eine Elektrode dient, als Gegenelektrode dient ein Draht, den man gegen die Turmalinplatte verschieben kann; dadurch läßt sich die geeignete Tiefe des Minimums einstellen. Den Turmalin braucht man dazu nur sehr lose anzukoppeln, so daß er dabei sehr schwach schwingt.

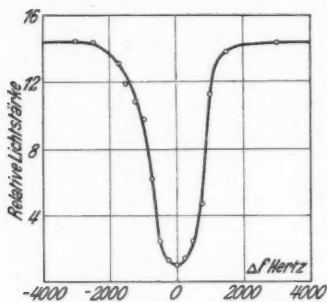


Fig. 6

Photometer festgestellt. Die Lichtstärke im Minimum wurde gleich 1 gesetzt, die relative Lichtstärke berechnet und in Abhängigkeit von der Frequenz in Fig. 6 eingetragen. Die Kurve wurde mit der Platte V, also bei $\lambda = 19,97$ m, aufgenommen. Auf diesem Bild ist zu sehen, daß man die Senderfrequenz nur um 250 Hz zu verändern braucht, um von der Lichtstärke 1 im Minimum auf die Lichtstärke 1,4 zu kommen, die man schon sehr gut mit dem Auge erkennen kann. Weil die Eigenfrequenz des benutzten Turmalins $f = 1,502 \cdot 10^7$ Hz beträgt, ist die dazu nötige Veränderung der Frequenz kleiner als 0,02%. Man kann also auf diese Weise die Frequenz mit derselben Genauigkeit wie bei den Leuchtresonatoren einstellen.

Fig. 7 zeigt einen solchen zusammengebauten Turmalinresonator nach der Schaltung in Fig. 5 mit der Glühlampe; der Abstimmkondensator C mit dem Turmalin im Halter sind im Innern der Spule.

Selbstverständlich kann man auf den Kondensator C überhaupt verzichten und eine Spule dazu nehmen, deren Eigenwelle annähernd gleich der Welle des Turmalins ist. Weil aber der Turmalin mit dem Halter eine wenig veränderliche

Kapazität ist, verliert man die Möglichkeit, die Verhältnisse so zu wählen, daß die Glühlampe richtig glüht und dabei der Turmalin so lose angekoppelt bleibt, daß er nur schwach schwingt, was für einen Resonator unbedingt erforderlich ist.

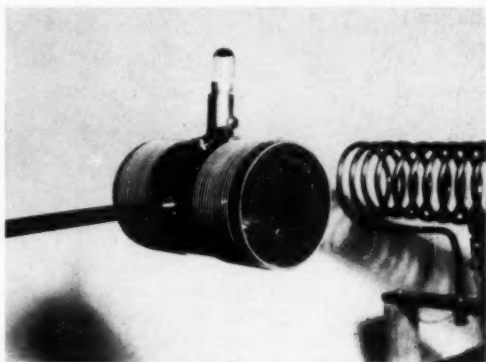


Fig. 7

Die Tatsache, daß man das Absorptionsverfahren noch bei Kurzwellen, und zwar mit der verlangten Meßgenauigkeit, verwenden kann, wäre nicht hinreichend, wenn nicht außerdem eine noch wichtigere Bedingung erfüllt wäre. Von einem Resonator muß man nämlich verlangen, daß die Kristallplatte einwellig ist, d. h. die Platte darf wenigstens im Bereich, in dem die Glimmlampe bzw. Glühlampe leuchtet, keine anderen Wellen haben. Das bedeutet dann, daß in diesem Bereich nur ein Minimum existiert, das die Welle des Resonators kennzeichnet.

Dies war z. B. bei der rechteckigen Quarzplatte I nicht der Fall. Diese zeigte vielmehr neben kleineren vier ausgesprochene Wellen: 24,94 m, 24,91 m, 24,88 m, 24,86 m, die beinahe alle ein Minimum von derselben Tiefe verursachten, so daß es überhaupt unmöglich war, festzustellen, welche von diesen vier Wellen die Hauptwelle ist. Dasselbe zeigte auch die Platte II, die fast gleich starke Wellen bei: 37,50 m, 37,47 m, 37,43 m, 37,42 m, 37,40 m, 37,38 m aufwies. Von diesen war die Welle $\lambda = 37,47$ m die stärkste, jedoch beweist das nicht, daß sie die Hauptwelle ist. Tatsächlich erregte sich bei Benutzung einer ähnlichen Platte zur Steuerung eines Senders eine der anderen, weniger ausgeprägten Wellen. Ob-

wohl die Turmalinplatte nach den Lycopodiumfiguren (Figg. 8 und 9) nicht besonders regelmäßig zu schwingen schien, so zeigte sie doch in dem ganzen Bereich, wo die Glühlampe

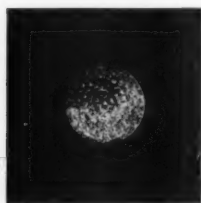


Fig. 8.

Die Platte schwach angeregt

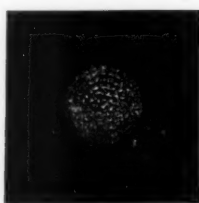


Fig. 9.

Die Platte stärker angeregt

leuchtete, nur ein einziges Minimum bei der Hauptwelle $\lambda = 19,97$ m. Erst bei sehr starker Anregung wurde mit Lycopodium eine merkwürdige Nebenwelle, $\lambda = 20,02$ m (Figg. 10 und 11), gefunden, bei der auch im Neon immer nur in der

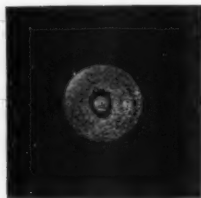


Fig. 10.

Die Platte schwach angeregt

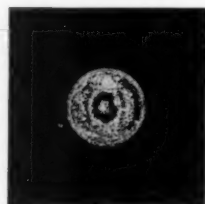


Fig. 11.

Die Platte stärker angeregt

Mitte der Platte eine kleine, rote, kugelförmige Leuchterscheinung auftrat. Wie stark dabei schon die Anregung der Platte war, kann man daraus ermessen, daß bei demselben Elektrodenabstand bei der Anregung der Hauptwelle $\lambda = 19,97$ m schon der Bärlappsamen in die Höhe sprang, wie Fig. 12 zeigt. Diese Erscheinung haben Wachsmuth und Auer¹⁾ auch bei Quarzen beobachtet und als Gleichrichtereffekt erklärt.

Auch bei der Platte VI, d. h. bei längeren Wellen, und bei der Platte I, d. h. schon bei Ultrakurzwellen, wurde immer nur ein einziges Minimum bei der Hauptwelle beobachtet.

. Petr.

Be-
gehende
die Fig

ist die
Tage t
ditrigo
Symme
62,12 m

Fig. 14

Fig. 10
Anna

Besonders die Platte VI schwang, obwohl sie im durchgehenden Licht fleckig schien (Fig. 13), sehr regelmäßig, wie die Figg. 14, 15, 16 und 17 zeigen. Die Welle $\lambda = 61,68$ m,



Fig. 12



Fig. 13

ist die Hauptwelle. Bemerkenswert ist die in der Fig. 16 zu Tage tretende 6 zählige Symmetrie, obwohl der Turmalin der ditrigonal-pyramidalen Gruppe angehört, also nur 3 zählige Symmetrie erwarten lassen sollte. Die Wellen $\lambda = 63,65$ m, $62,12$ m, $61,02$ m stören die Hauptwelle nicht, weil sie sehr

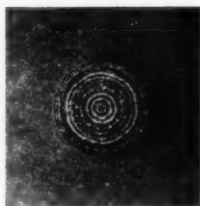


Fig. 14. Wellenlänge $\lambda = 63,65$ m

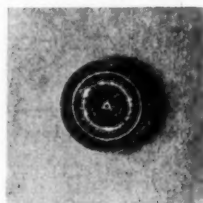


Fig. 15. Wellenlänge $\lambda = 62,12$ m

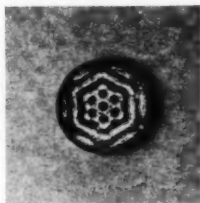


Fig. 16. Wellenlänge $\lambda = 61,68$ m

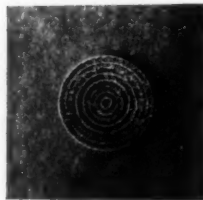


Fig. 17. Wellenlänge $\lambda = 61,02$ m

schwach sind und bei normaler Erregung der Hauptwelle sich gar nicht bemerkbar machen. Man kann diese Wellen nicht als richtige Nebenwellen bezeichnen, denn es scheint, daß sie Harmonische der Biegungs- und Transversalschwingungen sind; darüber sind weitere Untersuchungen im Gange.

Mittels der Harmonischen der Dickenschwingungen der Platte VI kann man bis in das Ultrakurzwellengebiet vordringen. Die ungeraden Harmonischen lassen sich bei der gewöhnlichen Anordnung der Elektroden gar nicht erregen, aber die geraden sehr gut; man konnte mit der Platte VI noch bei der sechsten Harmonischen, d. h. bei $\lambda = 8,81$ m, das Minimum des Leuchtens auf der Glühlampe ebensogut wie bei der Grundwelle beobachten. Auch bei dieser Oberwelle sowohl wie bei der vierten ($\lambda = 12,33$ m) und zweiten ($\lambda = 20,52$ m) Harmonischen trat nur ein einziges Minimum und eine ganz saubere Einsenkkurve auf.

4. Über den Leistungsumsatz in Turmalinresonatoren

Auf Grund der mit der Glühlampe aufgenommenen Kurven kann man auch die in dem schwingenden Turmalin verbrauchte

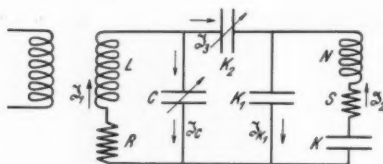


Fig. 18

Leistung berechnen. Ersetzt man in der Fig. 5 (ohne Glühlampe) den Turmalin durch sein elektrisches Ersatzschema, so handelt es sich um die Berechnung der Energie, die zwei mit der Kapazität K_2 gekoppelten Kreisen zu-

geführt wird (Fig. 18). Unter Berücksichtigung der in Fig. 18 gezeichneten Stromrichtungen lauten die Gleichungen

$$(3) \quad \mathcal{E} = R \mathfrak{I}_1 + j \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right) \mathfrak{I}_1 - \frac{1}{j \omega C} \mathfrak{I}_3,$$

$$(4) \quad 0 = S \mathfrak{I}_2 + j \left(\omega N - \frac{1}{\omega K} - \frac{1}{\omega K_1} \right) \mathfrak{I}_2 + \frac{1}{j \omega K_1} \mathfrak{I}_3,$$

$$(5) \quad 0 = \frac{1}{j \omega C} \mathfrak{I}_1 - \frac{1}{j \omega K_1} \mathfrak{I}_2 - \mathfrak{I}_3 \left(\frac{1}{j \omega C} + \frac{1}{j \omega K_2} + \frac{1}{j \omega K_1} \right).$$

Eliminiert man mit Hilfe der Gl. (5) \mathfrak{I}_3 aus den Gl. (3) und (4), so bekommt man

$$(6) \quad \mathcal{E} = R \mathfrak{I}_1 + j A_1 \mathfrak{I}_1 + j B \mathfrak{I}_2,$$

$$(7) \quad 0 = S \mathfrak{I}_2 + j A_2 \mathfrak{I}_2 + j B \mathfrak{I}_1,$$

V. Petr

wobei Δ
Setzt m
berechn
Kreise

(8) $W =$
Multipli
reellen

(9)

Ist die
gleich
gestimm
(7) leich
(oder ve
doch so
 $W = E$
im Sch
Schwin
malin g
beiden
Energie
Therm
genomm
so mul
der Gl
Änder
strom
der Tu
Lycop

Z
Krista
zuerst
nanzk
Chaik
Hilfe
ermitt
Einsen
ist die
dazu
und 4

wobei A_1, A_2, B Funktionen von L, C, K_2, K_1, K, N sind. Setzt man $\mathcal{E} = E e^{j(\omega t + \psi)}$, $\mathfrak{I}_1 = J_1 e^{j\omega t}$, $\mathfrak{I}_2 = J_2 e^{j(\omega t + \varphi)}$ und berechnet man die dem ganzen System der beiden gekoppelten Kreise zugeführte Energie, so ist (Re bedeutet Realteil)

$$(8) \quad W = \frac{1}{2} \operatorname{Re} (\mathcal{E} \cdot \bar{\mathfrak{I}}_1) = \frac{1}{2} E J_1 \cos \psi = \frac{1}{2} R J_1^2 + B J_1 J_2 \sin \varphi.$$

Multipliziert man die Gl. (7) mit $\bar{\mathfrak{I}}_2$ und addiert man den reellen Teil zur Gl. (8), so bekommt man

$$(9) \quad W = \frac{1}{2} E J_1 \cos \psi = \frac{1}{2} R J_1^2 + \frac{1}{2} S J_2^2.$$

Ist die Senderfrequenz auf die Eigenfrequenz des Kreises, die gleich der Eigenfrequenz des Turmalins gewählt wurde, abgestimmt, dann ist $\psi = 0$, wie man auf Grund der Gl. (6) und (7) leicht berechnen kann. Schaltet man den Turmalin ab (oder verstimmt man die Senderfrequenz nur sehr wenig, aber doch so, daß der Turmalin nicht mehr schwingt), dann ist $W = E J_1 = \frac{1}{2} R J_1^2$. Ermittelt man also zunächst die nur im Schwingungskreis verbrauchte Energie, sodann die dem Schwingungskreis und dem in Resonanz schwingenden Turmalin gelieferte Energie, so kann man aus der Differenz der beiden die in der schwingenden Turmalinplatte verbrauchte Energie berechnen. Mißt man den Strom nicht mit dem Thermoelement, sondern will man die mit der Glühlampe aufgenommenen Kurven direkt zur Leistungsbestimmung benutzen, so muß man noch berücksichtigen, daß sich der Widerstand der Glühlampe mit ihrer Lichtstärke ändert; der Gang dieser Änderung läßt sich jedoch leicht durch Eichung mit Gleichstrom ermitteln. So ergab sich für die verbrauchte Leistung der Turmalinplatte V in normalem Schwingungszustand, bei dem Lycopodiumfiguren sich zu bilden begannen, etwa 10^{-3} Watt.

5. Dämpfungsmessung einer Turmalinplatte

Zur Bestimmung der Dämpfung von piezoelektrischen Kristallplatten liegen bisher drei Methoden vor: 1. das übliche, zuerst von Meissner⁶⁾ angegebene Verfahren, aus der Resonanzkurve die Dämpfung festzustellen, 2. die Methode von Chaikin¹⁰⁾, bei der aus der Ausschwingkurve der Platte mit Hilfe eines ballistischen Galvanometers der Dämpfungsfaktor ermittelt wird, 3. die Methode von Dye¹¹⁾, mit der aus der Einsenkkurve die Dämpfung bestimmt wird. In dieser Arbeit ist die Methode von Dye verwendet worden. Man braucht dazu nur anstatt der Glühlampe (Fig. 5) zwischen die Punkte 3 und 4 ein Thermoelement einzuschalten und den durch die

Spule L fließenden Strom J_1 (Fig. 18) in Abhängigkeit von der Senderfrequenz aufzunehmen.

Für die experimentelle Bestimmung der Dämpfung ist es zweckmäßig, anstatt mit dem Strom J_1 mit der Größe $\sigma_1 = J_1/J_0$

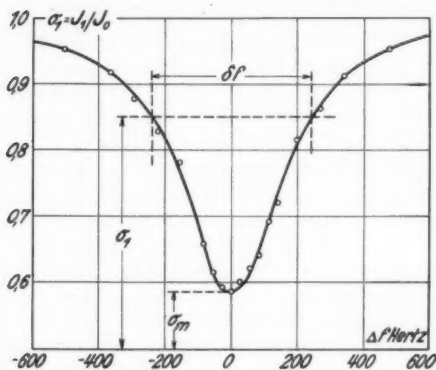


Fig. 19

zu rechnen, wo J_0 der durch die Spule fließende Strom ist, wenn der Turmalin herausgenommen ist und die Senderfrequenz übereinstimmt mit der Eigenfrequenz des Schwingungskreises, der seinerseits auf die Turmalinfrequenz abgestimmt ist. Eine solche Kurve, die für die Turmalinplatte VI bei $\lambda = 61,68$ m aufgenommen wurde, ist in der Fig. 19 dargestellt; als Abszisse ist die Frequenzdifferenz Δf zwischen der Senderfrequenz und Turmalinfrequenz aufgetragen. Bezeichnet man mit $f_0 = \omega_0/2\pi$ die Eigenfrequenz der Turmalinplatte, dann ist die Dämpfung

$$d_2 = S K \omega_0 = S/N \omega_0$$

nach den Rechnungen von Dye gegeben durch den Ausdruck

$$(10) \quad \left\{ d_2 = \frac{\delta f}{f_0} \cdot \sigma_m \sqrt{\frac{1 - \sigma_1^2}{\sigma_1^2 - \sigma_m^2}} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \frac{\sigma_1^2}{d_2 (1 - \sigma_1^2)} \left(\frac{1 - \sigma_m}{\sigma_m} \varphi_1 d_2 - \frac{K_1^2 K_2^2}{2 C^2 (K_1 + K_2)^2} \right) \right\} \right\}.$$

Diese Gleichung gibt den exakten Wert von d_2 für die Frequenzdifferenzen δf (Fig. 19) und die zugehörigen Werte von σ_1 . Für die wirkliche Auswertung von d_2 braucht man aber nicht mit dieser komplizierten Gleichung zu rechnen, sondern man kann das Korrektionsglied vernachlässigen und d_2 nach der Gleichung

$$(11) \quad d_2 = \frac{\sigma_m}{f_0} \delta f \sqrt{\frac{1 - \sigma_1^2}{\sigma_1^2 - \sigma_m^2}} = \frac{\sigma_m}{f_0} A_0$$

V. Pet

berech
stanter

(12)

Bestim
aus d
so mu
komm
GröBeKurve
die
61,68
einer
logari
alsodiese
komm
von
von d
schen
übers
den A
es, da
wachs
dings
mäßigplatte
einem
wiede
Vaku
Beob
ersten
nimm
könn
durch
nach
die K
Über
festge
ganz

berechnen. Weil σ_m und f_0 für eine bestimmte Kurve Konstanten sind, muß auch A_0 eine Konstante sein, d. h.

$$(12) \quad \delta f = A_0 \sqrt{\frac{\sigma_1^2 - \sigma_m^2}{1 - \sigma_1^2}}.$$

Bestimmt man also für verschiedene δf die zugehörigen σ_1 aus der Fig. 19 und setzt man diese Werte in die Gl. (12) ein, so muß man eine Gerade bekommen (Fig. 20), welche die Größe A_0 feststellen läßt.

Aus der aufgenommenen Kurve (Fig. 19) ergab sich für die Turmalinplatte VI ($\lambda = 61,68$ m) $d_2 = 4,95 \cdot 10^{-5}$ mit einer Genauigkeit von 3%; das logarithmische Dekrement ist also $\vartheta = \pi d_2 = 1,56 \cdot 10^{-4}$.

Der Wert, den man auf diese Weise aus der Gl. (11) bekommt, ist ein wenig abhängig von der Kapazität K_2 , d. h. von der Luftspaltkapazität zwischen Turmalin und der gegenüberstehenden Elektrode. Nach den Angaben von Dye¹¹⁾ scheint es, daß die Dämpfungswerte bei den Dickenschwingungen mit wachsendem Abstand der Gegenelektrode langsam sinken. Allerdings konnte Dye auch aus zahlreichen Versuchen keine regelmäßige Abhängigkeit finden.

Es wurde versucht, auch die Dämpfung der Turmalinplatten im Vakuum festzustellen. Der Rezipient wurde bis zu einem Druck von 10^{-5} mm Hg evakuiert und dann die Kurve wieder aufgenommen. Die Dämpfung verkleinerte sich im Vakuum um etwa 35%. Gleichzeitig zeigt sich aber aus der Beobachtung des Minimums der Einsenkkurve während der ersten Minuten des Versuches, daß die Frequenz langsam abnimmt, um schließlich einen Grenzwert zu erreichen. Das könnte man sich dadurch erklären, daß die Turmalinplatte sich durch die Schwingungen erwärmt, wodurch ihre Frequenz sinkt; nachdem ein stationärer Temperaturzustand erreicht ist, hört die Frequenzabnahme auf. Diese Beobachtung steht auch in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Straubel¹⁾, der festgestellt hat, daß sich die Turmalinplatten, besonders bei ganz kurzen Wellen, erwärmen; als Temperaturkoeffizient wird

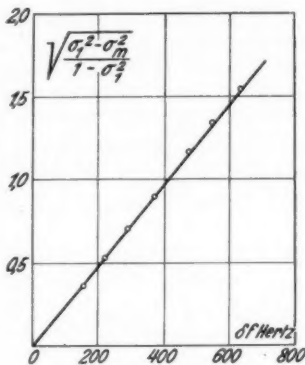


Fig. 20

von Straubel¹⁾ für 1° C Temperaturanstieg eine Abnahme der Frequenz um $46,6 \cdot 10^{-6}$ angegeben. Es empfiehlt sich also, wegen der schlechten Wärmeableitung die Turmalinplatten nicht im Vakuum schwingen zu lassen, dagegen wäre es zweckmäßig, sie in eine Wasserstoffatmosphäre zu bringen.

6. Berechnung der Konstanten des Ersatzschaltbildes einer Turmalinplatte

Das Ersatzschaltbild einer Quarzplatte ist schon in der grundlegenden Arbeit von Cady⁷⁾ im Jahre 1922 auf Grund der Theorie der Längsschwingungen von Stäben berechnet worden. Ausgehend von dieser Arbeit entwickelt van Dyke¹²⁾ diese Theorie nicht nur für Längsschwingungen, sondern auch für Dickenschwingungen und bekommt für die einzelnen Glieder des Ersatzschemas folgende Ausdrücke:

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} S &= \frac{\pi^2 \varrho Q}{8 \epsilon^2} \cdot \frac{d}{F} \cdot 9 \cdot 10^{11} \Omega, \\ N &= \frac{\varrho}{8 \epsilon^2} \cdot \frac{d^3}{F} \cdot 9 \cdot 10^{11} \text{ Henry}, \\ K &= \frac{8 \epsilon^2}{\pi^2 E} \cdot \frac{F}{d} \cdot \frac{10^{-11}}{9} \text{ Farad}, \\ K_1 &= \left(\frac{D}{4\pi} - \delta \epsilon \right) \frac{F}{d} \cdot \frac{10^{-11}}{9} \text{ Farad}, \end{aligned} \right.$$

welche selbstverständlich nicht nur für eine Quarzplatte, sondern für jede beliebige piezoelektrische Platte gelten; sie können daher ohne weiteres auch für eine Turmalinplatte angewendet werden. In diesen Formeln ist ϱ das spezifische Gewicht des betreffenden Kristalls, Q seine „Viskosität“, d die Dicke der Platte, F ihre Oberfläche, ϵ die piezoelektrische Konstante, δ der piezoelektrische Modul [nach Bezeichnung von Voigt⁴⁾], E der Elastizitätsmodul und D die Dielektrizitätskonstante.

Auf Grund des gemessenen logarithmischen Dekrements der Turmalinplatte VI kann man zuerst die „Viskosität“ des Turmalins nach der Formel

$$(14) \quad \vartheta = \frac{\pi Q \varrho}{E} \omega_0$$

berechnen; die Werte der anderen auftretenden Größen findet man bei Voigt (a. a. O.), und zwar ist $\varrho = 3,1 \text{ g cm}^{-3}$, $E_{33} = 1,57 \cdot 10^{12} \text{ g cm}^{-1} \text{ sec}^{-2}$, $\epsilon_{33} = 9,60 \cdot 10^4$, $\delta_{33} = 5,78 \cdot 10^{-8}$ in absolutem Maße, $D_{33} = 6,05$ in der Richtung der elektrischen Achse (Z-Achse). Das logarithmische Dekrement ergab sich zu $\vartheta = 1,56 \cdot 10^{-4}$, also $Q = 0,825$.

Se
verglei
man fo

(15)

Für
S = 2
Beme
Turm
A
welle

(16)

Diese
sung
dicke

kurze
schw
tritt
auf,

Schw
den
oder
dies
plat
Leu

mal

Dek
nun

Setzt man alle diese Werte in die Formeln (13) ein und vergleicht mit den für Quarz angegebenen Werten, so bekommt man folgende Gegenüberstellung:

	<i>Turmalinplatte:</i>	<i>Quarzplatte:</i>	
(15)	{	$S = 308 \frac{d}{F} \Omega,$	$S = 130\,000 \frac{d}{F} \Omega,$
		$N = 37,9 \frac{d^3}{F} \text{ Henry},$	$N = 130 \frac{d^3}{F} \text{ Henry},$
		$K = 0,00528 \frac{F}{d} \mu\mu F,$	$K = 0,0022 \cdot \frac{F}{d} \mu\mu F,$
		$K_1 = 0,525 \frac{F}{d} \mu\mu F.$	$K_1 = 0,4 \frac{F}{d} \mu\mu F.$

Für die Turmalinplatte VI ($\lambda = 61,68 \text{ m}$) ergibt sich also $S = 21,0 \Omega$, $N = 0,0157 \text{ Henry}$, $K = 0,0766 \mu\mu F$, $K_1 = 7,62 \mu\mu F$. Bemerkenswert ist der besonders kleine Ersatzwiderstand dieser Turmalinplatte.

Aus den Werten für K und N kann man auch die Eigenwelle der Turmalinplatte berechnen, nach der Formel:

$$(16) \quad \lambda_m = \frac{2\pi}{100} \sqrt{K_{cm} N_{cm}} = 842 d_{cm}.$$

Diese Formel steht in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Straubel¹⁾, der festgestellt hat, daß eine Plattendicke von 1 mm einer Wellenlänge von 80 m entspricht.

Zusammenfassung

Die Turmalinresonatoren können bei kurzen und ultrakurzen Wellen wegen der leichten Anregbarkeit von Neon sehr schwer als Leuchtresonatoren verwendet werden; denn fast immer tritt neben der normalen Leuchterscheinung ein Nebenleuchten auf, das die genaue Bestimmung der Wellenlänge beeinträchtigt.

Man kann aber die Turmalinresonatoren parallel zu einem Schwingungskreis schalten und die Rückwirkung der schwingenden Turmalinplatte auf den Schwingungskreis mittels einer Glimm- oder Glühlampe beobachten. Die Bestimmung der Resonanz bei diesem Verfahren ist wegen sehr guter Einwelligkeit der Turmalinplatten ganz eindeutig und ebenso genau (0,02%) wie bei den Leuchtresonatoren.

Es wird gezeigt, wie man die in einer schwingenden Turmalinplatte verbrauchte Energie feststellen kann.

Das aus den Absorptionskurven ermittelte logarithmische Dekrement ergab sich zu $\delta = 1,5 \cdot 10^{-4}$ und diente zur Berechnung der Konstanten des Ersatzschaltbildes einer Turmalinplatte.

Hrn. Prof. Dr. G. Leithäuser danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein lebhaftes und förderndes Interesse, Hr. Präsident Prof. Dr. K. W. Wagner insbesondere auch dafür, daß er mir zur Durchführung der Versuche neben den Mitteln seines Institutes solche der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Heinrich-Hertz-Gesellschaft zur Förderung des Funkwesens zur Verfügung gestellt hat.

Der Firma Carl Zeiss bin ich für Überlassung einiger Turmalinplatten zu großem Danke verpflichtet.

Literatur

- 1) H. Straubel, *Phys. Ztschr.* **32**. S. 937. 1931.
- 2) H. Straubel, *Ztschr. f. Hochfr. Techn.* **38**. S. 14. 1931.
- 3) E. Giebe u. A. Scheibe, *Ztschr. f. Phys.* **33**. S. 335. 1925; **46**. S. 607. 1928; *ENT.* **5**. S. 65. 1928; *Ztschr. f. Hochfr.-Techn.* **33**. S. 176. 1929; **35**. S. 165. 1930.
- 4) W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Leipzig 1910.
- 5) F. Kirchner, *Ann. d. Phys.* **77**. S. 287. 1925; [5] **7**. S. 798. 1930.
- 6) L. Rohde, *Ann. d. Phys.* [5] **12**. S. 569. 1932.
- 7) W. G. Cady, *Proc. I. R. E.* **10**. S. 83. 1922.
- 8) A. Meissner, *ENT.* **3**. S. 401. 1926.
- 9) R. Wachsmuth u. H. Auer, *Ztschr. f. Phys.* **47**. S. 323. 1928.
- 10) S. Chaikin, *Ztschr. f. Hochfr.-Techn.* **35**. S. 6. 1930.
- 11) D. W. Dye, *Proc. of the phys. soc. of London* **38**. S. 399. 1926.
- 12) K. S. van Dyke, *Proc. I. R. E.* **16**. S. 742. 1928.

(Eingegangen 29. Juli 1932)

Untersuchungen am Absorptionsspektrum des Stickstoffdioxyds¹⁾

Von Alfred Herrmann

(Mit 5 Figuren)

1. Einleitung

Während eine große Anzahl von Bandenspektren zweiatomiger Molekeln in allen Einzelheiten untersucht und gedeutet sind, macht die Analyse der mehratomigen Molekeln wegen der großen Anzahl von Schwingungs- und Rotationszuständen außerordentliche Schwierigkeiten.

Die Rotationsstruktur der Einzelbande ist größenordnungsmäßig viel verwickelter als bei zweiatomigen Molekeln. Es sind nämlich im allgemeinen die drei Hauptträgheitsmomente des Moleküls voneinander verschieden, so daß man bei der mathematischen Behandlung des Problems die Quantelung des asymmetrischen Kreiselns vorzunehmen hat. Etwas günstiger liegen die Verhältnisse bei denjenigen mehratomigen Molekülen, die zwei gleiche oder wenigstens nahezu gleiche Trägheitsmomente besitzen.

Es ist somit verständlich, daß man besonders Banden solcher Moleküle zu analysieren versuchte, wie es z. B. V. Henri und S. A. Schou (1) am Formaldehyd getan haben. Aber auch schon in diesem Spezialfall kommt eine ∞^1 -fache Mannigfaltigkeit von Rotationslinien hinzu, so daß an Stelle einer einzelnen Linie, die zu einer zweiatomigen Molekel gehört, eine Bande auftritt. (Doppelte Rotationsstruktur.)

Diese Rotationsstruktur, die bei Unsymmetrie des zugrunde liegenden Trägheitsellipsoids naturgemäß noch komplizierter sein wird, ist allerdings nur bei wenigen aus leichten Elementen bestehenden Molekülen wie Formaldehyd und Stickstoffdioxyd gut getrennt. Besonders mit dem Spektrum des letzteren beschäftigen sich eine große Anzahl von Untersuchungen, die von Warburg und Leithäuser (2), Harris (3), Carwile (4), Mecke (5), Norrish (6), Henri (7), Lambrey (8), Herzberg (9), Turner (10) und Wood (11) ausgeführt wurden. Während im Sichtbaren und nahen Ultraviolett ein hoffnungsloses Gewirr von eng zusammenliegenden und sich überdeckenden Linien vorliegt, ist das zweite Bandensystem im fernen Ultraviolett wesentlich übersichtlicher. Die hierzu gehörige Bande bei $\lambda = 2491 \text{ \AA}$ ist wohl das schönste Beispiel für das Auftreten einer doppelten Rotationsstruktur.

Aus diesem Grunde war das Hauptinteresse der Arbeit dieser Bande und ihrem Verhalten unter veränderten physikalischen Bedingungen zugewandt.

2. Neuaufnahme, Ausmessung und formale Ordnung der Banden bei 2491 Å und 2459 Å

a) Versuchsanordnung

Das zur Untersuchung verwendete Stickstoffdioxyd wurde nach der von Guy und Drouguine (12) ausgearbeiteten

1) Jenaer Dissertation.

Methode aus Stickoxyd und Sauerstoff dargestellt, wobei sich das flüssige Stickstoffdioxyd, das nur teilweise in Stickstoffdioxyd dissoziiert ist, bildete. Das so erhaltene Präparat wurde durch mehrmalige fraktionierte Destillation in einer ganz aus Glas bestehenden Vakuumapparatur sorgfältig gereinigt.¹⁾

Für die Aufnahmen des Absorptionsspektrums im Ultraviolett wurde Stickstoffdioxydgas in ein Absorptionsgefäß aus Quarz, das mit Planfenster versehen war, eingeschmolzen. Das Rohr hatte eine Länge von 200 mm und einen inneren Durchmesser von 15 mm. Das Einbringen des Gases geschah folgendermaßen:

Das zum Teil mit flüssigem Stickstoffdioxyd gefüllte Vorratsgefäß aus Glas wurde mit flüssiger Luft gekühlt und mit dem gut gereinigten Absorptionsgefäß verbunden. Nach dem Evakuieren der Anordnung wurde die flüssige Luft durch eine Kältemischung aus 5 Teilen Ammoniumnitrat, 5 Teilen Kochsalz und 12 Teilen Eis ersetzt. Dadurch trat eine Erwärmung auf -30°C ein, und es bildeten sich schwach braune Dämpfe, die unter einem Druck von etwa 33 mm stehen. Bei dem nach einiger Zeit erfolgten Abschmelzen des Quarzgefäßes zeigte das Gas bei Längsdurchsicht gelbbraune Färbung.

Als Lichtquelle im Ultraviolett diente nach nicht befriedigenden Versuchen mit einem Wasserstoffentladungsrohr ein Aluminium-Unterwasserfunke. Er war in der von I. Wyneken (13) beschriebenen Weise montiert. Die Schaltung wurde jedoch etwas abgeändert.

Die dem Netz entnommene Wechselspannung von 220 Volt wurde auf etwa 2500 Volt transformiert. Die Klemmen der Sekundärspule waren unter Zwischenschaltung einer Vorfunkentrecke mit den Elektroden des Unterwasserfunkens verbunden. Parallel dazu lagen zwei Kondensatoren von je 5500 cm. Die Anordnung zeichnete sich durch Einfachheit und besondere Wirtschaftlichkeit im Betriebe aus. Sie erforderte eine Leistung von nur 50 Watt.

Der Unterwasserfunke wurde zunächst in das Innere des Absorptionsgefäßes und von da auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Der verwendete Autokollimations-Quarzspektrograph besitzt großes Auflösungsvermögen und eine Dispersion, die von 18 Å pro Millimeter bei 5000 Å auf 2 Å pro Millimeter bei 2500 Å anwächst. Seine Optik besteht aus einem 57 mm großen 60° -Cornuprisma mit 80 mm Kantenlänge, einem 30° -Reflexionsprisma und einem Quarzobjektiv von 150 cm Brennweite. Die Lichtstärke ist 1:20.

1) Hrn. J. Windisch bin ich für freundliche Überlassung des Präparats zu Dank verpflichtet.

Als Plattenmaterial fanden Agfa-Extrarapidplatten Verwendung, die sich in der Gegend von 2500 ÅE bei Vergleich mit anderen Plattensorten als besonders brauchbar erwiesen.

b) Ausmessung

Für die zur Ausmessung bestimmten Aufnahmen dienten die Linien eines Eisenbogens als Vergleich. Seine Wellenlängen wurden der „Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente“ von Kayser entnommen.

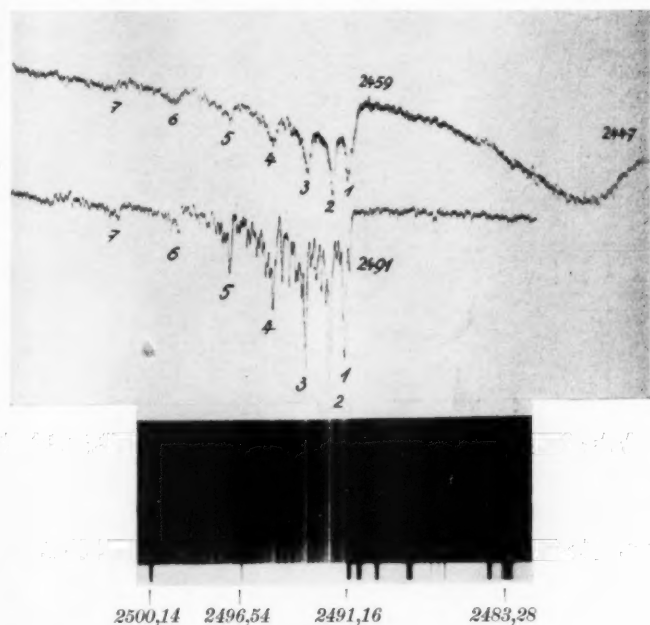


Fig. 1

Die Ausmessung der Platten erfolgte mit einem Abbeschen Komparator von Zeiss. Zur Kontrolle wurden die Linien mit denen einer Photometerkurve verglichen, die auf einem Zeisschen Registrierphotometer hergestellt war. Die Fig. 1 gibt die Bande bei 2491 ÅE sowie die Photometerkurven der Banden bei 2491, 2459 und 2447 ÅE wieder.

Mit Hilfe mehrerer Dispersionskurven, zu deren Herstellung die oben erwähnten Eisenlinien benutzt wurden, ergaben sich die in den beiden folgenden Tabellen in internationalen Angströmeinheiten angeführten Wellenlängen. In der zweiten Spalte sind die zugehörigen Schwingungszahlen wiedergegeben. Die dritte Spalte enthält die subjektiv und nach Schwärzungskurven geschätzten Intensitäten der Absorptionslinien.

Tabelle 1
Bande bei 2459 ÅE

λ	ν	Intensität	λ	ν	Intensität
2459,1	40653	2	2464,8	40559	1
59,3	650	6	67,4	516	0
60,0	638	8	70,4	40467	00
61,1	620	6	73,8	411	000
62,7	40594	3			

Tabelle 2
Bande bei 2491 ÅE

λ	ν	Intensität	λ	ν	Intensität
2491,15	40130,0	4	2493,88	40086,0	0 **)
91,27	128,1	1	93,98	084,4	3
91,38	126,3	13*)	94,08	082,7	0
91,51	124,2	3	94,15	081,7	7
91,64	122,1	3	94,26	080,0	0
91,72	120,8	0	94,36	078,4	0
91,80	119,5	3	94,48	076,4	6
91,96	117,0	1	94,59	074,7	00
92,01	116,1	3	94,69	073,0	00
92,10	114,7	20	94,78	071,6	4
92,22	112,8	5	94,93	069,2	9
92,33	111,0	7	95,09	066,6	5
92,42	109,6	3	95,20	064,9	3
92,50	108,1	2	95,31	063,2	4
92,55	107,5	6	95,42	061,3	1
92,69	105,2	3	95,48	060,4	3
92,81	103,3	5	95,62	058,1	2
92,98	100,5	2	95,75	056,0	2
93,08	098,9	4	95,88	054,0	1
93,27	095,9	15	95,94	053,0	1
93,39	094,0	10	96,08	050,7	1
93,50	092,2	8	96,25	048,0	2
93,60	090,6	3	96,38	045,9	00
93,72	088,6	5	96,50	044,0	0
93,81	087,2	5	96,60	042,4	0

*) Evtl. 2 Linien.

**) Lage schlecht bestimmbar.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

λ	ν	Intensität	λ	ν	Intensität
2496,74	40040,2	1	2500,55	39979,2	000
96,88	037,9	00	00,77	975,6	000
97,00	036,0	2	00,99	972,1	000
97,06	035,0	5	01,20	968,8	000
97,31	031,0	1	01,42	965,3	000
97,46	028,6	2	01,60	962,4	000
97,60	026,4	0	01,75	960,0	000
97,78	023,5	0	01,86	958,2	000
97,93	021,1	00	02,02	955,7	000
98,10	018,4	00	02,24	952,2	000
98,25	016,0	00	02,35	950,4	000
98,37	014,0	000	02,48	948,3	000
98,48	012,4	000	02,69	945,0	00
98,61	010,2	00	02,86	942,3	000
98,79	007,3	000 ^{*)}	03,10	938,4	000
98,98	004,3	000	03,17	937,3	000
99,12	002,0	000	03,40	933,6	000
99,25	000,0	000	03,61	930,3	000
99,42	39997,2	000	03,79	927,4	000
99,58	994,6	0	—	—	—
99,66	993,4	0	—	—	—
99,72	992,4	00	06,2	889	000
99,90	989,5	000	—	—	—
2500,04	987,3	00	—	—	—
00,26	983,8	000	10,5	821	000
00,44	980,9	000	—	—	—

*) Evtl. 2 Linien.

Es wurde hier von der sonst üblichen Einteilung der Intensitäten von 1—10 abgewichen, damit die zur sinnvollen Linienzusammenfassung notwendigen oft sehr geringen Intensitätsunterschiede der schwachen Linien der Bande B (2491 ÅE) besser hervortreten. Die Intensität der stärksten Absorptionslinie wurde mit 20 bezeichnet. Die Ablesegenauigkeit ist naturgemäß nicht für alle Linien die gleiche. Der Fehler bei Wellenlängen der Tab. 2 mit Intensitäten von 1—20 beträgt höchstens 0,03 ÅE. Bei den Absorptionslinien mit der Intensität 00 (sehr schwach) und 000 (gerade noch wahrnehmbar) sowie bei den Linien der Tab. 1 ist der mögliche Fehler größer. Er dürfte aber 0,05 ÅE kaum überschreiten.

Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen Bande A (2459 ÅE) und B (2491 ÅE) besteht darin, daß alle Linien von A unschärfer sind. Besonders die feinen Linien, die zwischen den starken Linien der Bande B liegen, sind in der kurzwelligeren Bande A verschwommen und nur schwach an-

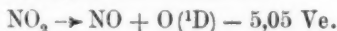
gedeutet. Da eine genaue Lagebestimmung unmöglich ist, sind sie in Tab. 1 nicht aufgeführt. Man kann aber erkennen, daß die Linienanordnung in beiden Banden übereinstimmt. Die Intensitäten entsprechender Linien verhalten sich nahezu wie 1:2.

c) Formale Ordnung

Die beiden Banden gehören dem Bandensystem des Stickstoffdioxyds an, das sich von 2580 ÅE bis ins ferne Ultraviolett erstreckt. Nach Henri (7) liegen die vier ersten Banden (D, C, B, A) bei

$$2576,2 \text{ ÅE}, \quad 2538,5 \text{ ÅE}, \quad 2491,4 \text{ ÅE}, \quad 2459,3 \text{ ÅE}.$$

(Bande D und C waren unter den vorliegenden Versuchsbedingungen nicht zu beobachten). Auf den Unterschied in der Schärfe der Linien bei Bande A und B ist bereits hingewiesen worden. Es schließen sich 15 diffuse Banden an. Bei 2459 ÅE tritt Prädissoziation ein. Dabei entsteht Stickoxyd und ein angeregtes Sauerstoffatom:



Bei der Untersuchung über die Temperaturabhängigkeit der Prädissoziation soll auf diese Prädissoziationsgrenze näher eingegangen werden.

Die einzelnen Banden werden durch Oszillationsübergänge erzeugt. Die Bandenlinien entstehen durch Rotation der Molekeln. Bei der Ordnung der letzteren zu Bandenzweigen muß man sich ein Bild von dem Bau der Molekel machen, d. h. man hat zu entscheiden, ob das der Molekel zukommende Modell einen symmetrischen oder einen unsymmetrischen Kreisel darstellt.

Nach Mecke (5) ist die Bindung der beiden Sauerstoffatome mit dem Stickstoffatom verschieden, da die Ablösearbeit des ersten Sauerstoffatoms nahezu doppelt so groß ist wie die des zweiten. Demnach wird auch die Entfernung der beiden Sauerstoffatome vom Stickstoffatom nicht genau gleich sein. ($\text{O}=\text{N}-\text{O}-$).

Ghosh und Mahanti (14) schließen aus der Größe der Refraktion und der Dielektrizitätskonstante dreiatomiger Gase auf die Gestalt der Moleküle. Sie finden, daß das NO_2 -Molekül unsymmetrisch ist und ihm ein dreieckiges oder asymmetrisch lineares Modell zugrunde liegen muß und halten es nach Abschätzung des Dipolmoments ($\mu = 0,62 \cdot 10^{-18} \text{ cm}$) für wahrscheinlich, daß Dreieckform vorliegt.

Äußerlich ist bei Bande B ohne weiteres die typische doppelte Rotationsstruktur zu erkennen. Es wurde daher versucht, eine formale Ordnung zu gewinnen und diese in das Schema der für den symmetrischen Kreisel geltenden Formeln zu bringen.

In der Tat ergibt sich, wenn man die Intensität der Linien als Leitfaden nimmt, eine Anordnung, welcher große innere Wahrscheinlichkeit zukommt, und die sich von der von der Theorie des symmetrischen Kreisels gegebenen nur dadurch unterscheidet, daß die zweite Rotationsstruktur nicht einfach ist.

Sind J_A , J_B , J_C die Hauptträgheitsmomente des Kreisels, so ist für

$$J_A \approx J_B \quad \text{und} \quad J_A \gg J_C$$

der Beitrag der Rotationsenergie

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2} \left[\frac{(j + \frac{1}{2})^2}{J_A} + \left(\frac{1}{J_C} - \frac{1}{J_A} \right) m^2 \right],$$

j ist die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses, m ist die Quantenzahl des Drehimpulses um die Hauptachse C . [Vgl. Weizel (15)].

Daraus erhält man 2 Arten von Linien, von denen nur die Formeln für die Q -Zweige angegeben seien, da nur diese benötigt werden:

$$1. \quad j = \text{const}, \quad J_A = \text{const}.$$

$$Q(m): \quad \nu = \nu_0 + \frac{h}{8\pi^2 c} \left(\frac{1}{J_C} - \frac{1}{J_A} \right) m^2.$$

$$2. \quad m = \text{const}, \quad J_C = \text{const}.$$

$$Q(j): \quad \nu = \nu_0' + \frac{h}{8\pi^2 c} \left(\frac{1}{J_A} - \frac{1}{J_A} \right) (j + \frac{1}{2}).$$

Dabei bedeuten J'_A , J'_C die Trägheitsmomente im angeregten, J_A , J_C im normalen Zustand.

a) Die Linien der ersten Rotation

Die starken Linien lassen sich der 1. Rotation zuordnen und zu Q -Zweigen zusammenfassen. Zugehörige P - und R -Zweige sind nicht aufzufinden. Für die Bande bei 2491 Å gilt die Formel¹⁾

$$\nu = 40130,0 - 3,80 m^2 \quad (m = 0, 1, 2, \dots).$$

1) Sie weicht etwas von der von Harris (3) angegebenen Formel ab.

Jede dieser Linien besitzt — worauf Henri (7) bereits hingewiesen hat — einen relativ starken Begleiter. Diese bilden einen zweiten Q -Zweig der 1. Rotation und werden von der Formel

$$\nu = 40130,0 - 3,96 m^2 \quad (m = 0, 1, 2, \dots)$$

erfaßt.

Die intensivsten Linien der Bande bei 2459 ÅE werden durch die Gleichung

$$\nu = 40654,0 - 3,80 m^2 \quad (m = 0, 1, 2, \dots)$$

wiedergegeben.

Die Tabellen 3 lassen die gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten erkennen.

Tabellen 3

Bande B ($\lambda = 2491$ ÅE)

$$\nu = 40130,0 - 3,80 m^2$$

$$\nu = 40130,0 - 3,96 m^2$$

	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	Int.		$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	Int.
$Q(0)$	40130,0	40130,0	4	$Q(0)$	40130,0	40130,0	4
$Q(1)$	126,2	126,3	13	$Q(1)$	126,0	126,3	13
$Q(2)$	114,8	114,7	20	$Q(2)$	114,2	*)	
$Q(3)$	40095,8	40095,9	15	$Q(3)$	40094,4	40094,0	10
$Q(4)$	069,2	069,2	9	$Q(4)$	066,6	066,6	5
$Q(5)$	035,0	035,0	5	$Q(5)$	031,0	031,0	1
$Q(6)$	39993,2	39993,4	0	$Q(6)$	39987,4	39987,3	00
$Q(7)$	944,0	945,0	00	$Q(7)$	936,0	937,3	000
$Q(8)$	39886,8	39889	000				
$Q(9)$	822,0	821	000				

*) Auf Schwärzungskurve sichtbar.

Bande A ($\lambda = 2459$ ÅE)

$$\nu = 40654 - 3,80 m^2$$

	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	Int.		$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	Int.
$Q(0)$	40654	40653	2	$Q(5)$	40559	40559	1
$Q(1)$	650	650	6	$Q(6)$	517	516	0
$Q(2)$	639	638	8	$Q(7)$	40468	40467	00
$Q(3)$	620	620	6	$Q(8)$	411	411	000
$Q(4)$	40593	40594	3				

β) Die Linien der zweiten Rotation

Die Einordnung der schwächeren Linien, die auf die Rotation um die anderen Trägheitsachsen zurückzuführen sind, ist wesentlich schwieriger aus folgenden Gründen:

Die Linien liegen sehr dicht beieinander (vgl. Tab. 2) und sind oft sehr schwach, so daß wegen der dadurch bedingten Ungenauigkeit in der Wellenlängenbestimmung eine richtige Entscheidung zwischen zwei vorliegenden Darstellungen nicht leicht ist.

Aus dem Intensitätsverlauf kann man unmittelbar höchstens auf die Zusammengehörigkeit von 4 Linien schließen, aber auch das ist bei Wellenlängen, die größer sind als $Q(3)$, mitunter zweifelhaft.

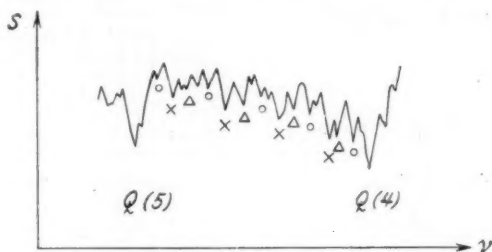
Die Linienfolgen, die man auf diese Weise erhält, ähneln einander im Bau. Sie liegen jeweils zwischen 2 Linien der 1. Rotation und sollen als

Reihe I zwischen $Q(1)$ und $Q(2)$,

„ II „ $Q(2)$ „ $Q(3)$

usw. bezeichnet werden.

Jede Reihe wiederum besteht aus einer dreifachen Schar (a, b, c) von je 4 oder 5 Linien, die sich nach dem Ultravio-



Reihe IV.

Δ a -Folge, x b -Folge, o c -Folge

Fig. 2

letten hin zusammendrängen. Es folgt immer ein Glied der einen auf die beiden Linien der anderen, so daß man wegen der geringen Intensität der c -Schar zunächst den Eindruck von Dubletts mit nahezu gleichem Linienabstand hat. Besonders deutlich treten diese Verhältnisse in der Photometerkurve (Fig. 2) bei Reihe IV hervor.

Die Reihen I, II und IV sind übersichtlich und regelmäßig gebaut, bei III, V und den folgenden sind Anordnung und Intensitätsverlauf komplizierter. Besonders die Linien $\lambda = 2494,15$ und $2494,48$ ÅE besitzen ungewöhnlich hohe

Intensität und eine im Vergleich zu entsprechenden Linien abnormale Lage. Die Linien der sich an V anschließenden Reihen weisen kaum noch Intensitätsunterschiede auf, so daß eine Zusammenfassung zu einzelnen Folgen nicht mehr gut möglich ist.

Es gelingt nun, die übrigen Linien durch Formeln von der Gestalt

$$\nu = \alpha - \beta(j + j^2),$$

also als Q -Zweige der 2. Rotation darzustellen.¹⁾ In den untersuchten Reihen I—V ergibt sich für die

$$\begin{array}{ll} a\text{-Zweige}^2) & \beta = 0,51 \\ b\text{-Zweige} & \beta = 0,54 \\ c\text{-Zweige} & \beta = 0,57 \end{array}$$

Tabellen 4

Ia-Zweig

IIa: $\nu = 40115,7 - 0,51(j + j^2)$

(Nicht beobachtet)

	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	Int.
$Q(2)$	40112,6	40112,8	5
$Q(3)$	109,6	109,6	3
$Q(4)$	105,5	105,2	3
$Q(5)$	100,4	100,5	2

IIIa: $\nu = 40099,7 - 0,51(j + j^2)$ IVa: $\nu = 40080,6 - 0,53(j + j^2)$

	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	Int.
$Q(3)$	40093,6	40094,0	10
$Q(4)$	089,5	088,6	5
$Q(5)$	084,4	084,4	3
$Q(6)$	078,3	078,4	0
$Q(7)$	071,1	071,6	(4)

	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	Int.
$Q(4)$	40070,0	40069,2	(9)
$Q(5)$	064,7	064,9	3
$Q(6)$	058,3	058,1	2
$Q(7)$	050,9	050,7	1
$Q(8)$	042,4	042,4	0

Va: $\nu = 40050,2 - 0,51(j + j^2)$

	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	Int.
$Q(5)$	40034,9	40035,0	(5)
$Q(6)$	028,8	028,6	2
$Q(7)$	021,6	021,1	00
$Q(8)$	013,5	014,0	000
$Q(9)$	004,3	004,3	000
$Q(10)$	39994,1	39994,6	(0)

1) Andere Deutungen wurden versucht, konnten aber nicht befriedigen.

2) In Reihe I ist der a -Zweig nicht ausgebildet. In Reihe IV werden die Linien der a -Folge durch $\beta = 0,53$ besser erfaßt.

Tabellen 4 (Fortsetzung)

Ib: $\nu = 40125,5 - 0,54 (j + j^2)$

	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	Int.
$Q(1)$	40124,4	40124,2	3
$Q(2)$	122,3	122,1	3
$Q(3)$	119,0	119,5	3
$Q(4)$	114,7	114,7	(20)

IIb: $\nu = 40114,3 - 0,54 (j + j^2)$

	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	Int.
$Q(2)$	40111,1	40111,0	7
$Q(3)$	107,8	107,5	6
$Q(4)$	103,5	103,3	5
$Q(5)$	40098,1	40098,9	4

IIIb: $\nu = 40098,2 - 0,54 (j + j^2)$

	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	Int.
$Q(3)$	40091,7	40092,2	8
$Q(4)$	087,4	087,2	5
$Q(5)$	082,0	081,7	7
$Q(6)$	075,5	076,4	6

IVb: $\nu = 40079,1 - 0,54 (j + j^2)$

	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	Int.
$Q(4)$	40068,3	*)	
$Q(5)$	062,9	40063,2	4
$Q(6)$	056,4	056,0	2
$Q(7)$	048,9	048,0	2
$Q(8)$	040,2	040,2	1

Vb: $\nu = 40049,0 - 0,54 (j + j^2)$

	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	Int.
$Q(5)$	40032,8	*)	
$Q(6)$	026,3	40026,4	0
$Q(7)$	018,8	018,4	00
$Q(8)$	010,1	010,2	00
$Q(9)$	000,4	000,0	000

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Die Laufzahl j ist Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses und darf daher nicht kleiner sein als das m der zugehörigen „Ausgangslinie“ der 1. Rotation. Das kommt in den Tabellen 4 zum Ausdruck und stimmt mit der Beobachtung gut überein, da die einem kleineren j -Wert entsprechende Linie nicht existiert oder einem anderen Zweige angehört.

Das Auftreten von zwei Q -Zweigen der 1. Rotation und drei Zweigen der 2. Rotation (a, b, c) läßt vermuten, daß jedem der 1. Art zwei Zweige der 2. Art zugehören. Ein vierter Zweig der 2. Rotation entzieht sich wahrscheinlich wegen zu geringer Intensität der Beobachtung.

In Fig. 3 sind die Parabeln und die beobachteten und berechneten ν -Werte der Linien wiedergegeben.

An einzelnen Stellen sind Abweichungen vorhanden, die außerhalb der Meßgenauigkeit liegen; doch kann dadurch die ganze Anordnung im Prinzip nicht in Frage gestellt sein, da ja schon die weitere Aufspaltung der 2. Rotation darauf hin-

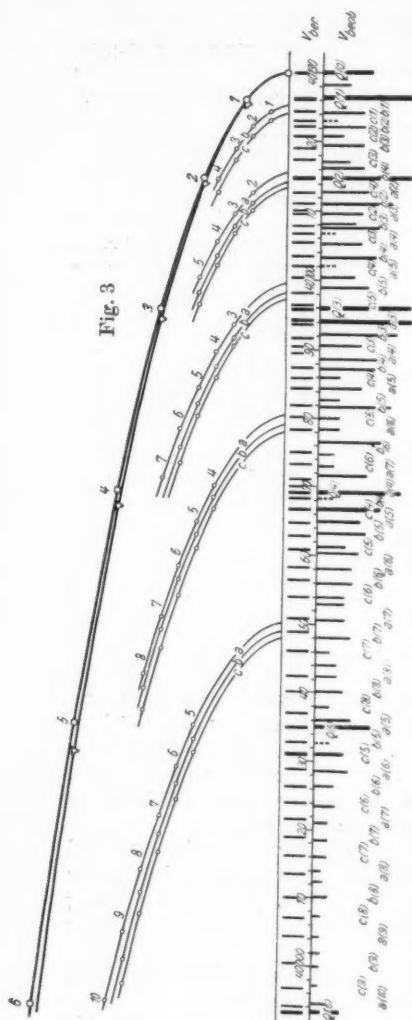


Fig. 3

Tabellen 4 (Fortsetzung)

Ic: $\nu = 40124,2 - 0,57 (j + j^2)$

	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	Int.
$Q(1)$	40123,1	*)	
$Q(2)$	120,8	40120,8	0
$Q(3)$	117,4	117,0	1
$Q(4)$	112,8	112,8	(5)

IIc: $\nu = 40113,5 - 0,57 (j + j^2)$

	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	Int.
$Q(2)$	40110,1	40109,6	3
$Q(3)$	106,7	*)	
$Q(4)$	102,1	*)	

IIIc: $\nu = 40097,3 - 0,57 (j + j^2)$

	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	Int.
$Q(3)$	40090,5	40090,6	3
$Q(4)$	085,9	086,0	0
$Q(5)$	080,2	080,0	0
$Q(6)$	073,3	073,0	00

IVc: $\nu = 40078,0 - 0,57 (j + j^2)$

	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	Int.
$Q(4)$	40066,6	40066,6	5
$Q(5)$	060,9	**)	
$Q(6)$	054,0	054,0	1
$Q(7)$	046,1	045,9	00
$Q(8)$	037,0	037,9	00

Vc: $\nu = 40048,0 - 0,57 (j + j^2)$

	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	Int.
$Q(5)$	40030,9	40031,0	1
$Q(6)$	024,0	023,5	0
$Q(7)$	016,1	016,0	00
$Q(8)$	007,0	007,3	000
$Q(9)$	096,7	097,2	000

*) Die durch *) gekennzeichneten Linien sind auf Registrierkurven wahrnehmbar, aber nicht ausgemessen, da sie entweder zu dicht bei stärkeren Linien liegen oder sehr schwach sind.

**) Zwischen 40061,3 und 40060,4.

weist, daß die für den symmetrischen Kreisel geltenden Formeln nicht streng anwendbar sind.

Mit Hilfe der erhaltenen Resultate ist es leider nicht möglich, die Größe der Trägheitsmomente auch nur näherungsweise zu bestimmen, da nur Q -Zweige auftreten, deren Konstanten nur die *Differenzen* der reziproken Werte eines Trägheitsmoments im normalen und im angeregten Zustande enthalten.

3. Magnetorotationsversuche

Ein beachtenswertes Hilfsmittel bei der Analyse eines Bandenspektrums ist die Untersuchung des zugehörigen Magnetorotationsspektrums, das nur eine bestimmte Auswahl der in Absorption auftretenden Linien wiedergibt (nämlich diejenigen, in deren Nähe das Gas einen großen Faradayeffekt zeigt) und somit eine wesentliche Vereinfachung darstellt. Es liegt daher nahe, diese Methode speziell auf die eben untersuchte Bande B anzuwenden.

Da für den Faradayeffekt in der unmittelbaren Umgebung einer Linie deren Zeemaneffekt maßgebend ist, hat man auch bei den Magnetorotationsspektren zwei Typen zu unterscheiden:

Die einen enthalten nur diejenigen Linien des ursprünglichen Absorptionsspektrums, die einer kleinen Quantenzahl J entsprechen, d. h. solche Linien, die in der Nähe der Nulllinie liegen (Zeemaneffekt in Hunds Fall a).

Der andere Typus ist dadurch charakterisiert, daß auch die Linien mit hoher Laufzahl J in Emission auftreten, was auf den Zeemaneffekt in Hunds Fall b zurückzuführen ist, den diese Banden zeigen.

Besonders bei der ersteren Art wird also das Magnetorotationsspektrum bedeutend weniger Linien enthalten als das ursprüngliche, und zwar wird man immer eine oder wenige Linien als Anfangsglieder einer Bande ansehen können, wie es z. B. Loomis (16) beim Na_2 -Dampf getan und zur Oszillationsanalyse des Absorptionsspektrums verwendet hat.

Obwohl für mehratomige Moleküle noch keine Theorie existiert, ist doch anzunehmen, daß hier ähnliche Verhältnisse vorliegen.

Zur Aufnahme des Magnetorotationsspektrums von NO_2 im fernen Ultraviolett wurde als Lichtquelle der Unterwasserfunke benutzt. Als Polarisator und Analysator dienten mit Glycerin gekittete Nicols. Das Absorptionsrohr wurde in einen durch Aluminiumrippen gekühlten Elektromagneten ein-

gebracht. Zwischen diesem Quarzgefäß und den Drahtwindungen befand sich ein doppelwandiger Messingzylinder mit Wasserkühlung. Das Licht wurde mittels Quarzlinse parallel gemacht und durchsetzte den Polarisator und das im Magnetfeld befindliche Gas in Richtung der Kraftlinien. Der Analysator war mit dem ersten Nicol gekreuzt. Eine zweite Linse vereinigte die parallelen Strahlen auf dem Spalt des schon oben verwendeten Quarzspektrographen. Durch zwischengeschaltete Blenden wurde erreicht, daß bei gekreuzten Nicols und Feld Null Dunkelheit eintrat.

Die Untersuchungen bei einem Gasdruck von 40 und 180 mm und Feldstärken bis zu 700 Gauss ergaben jedoch auch bei Aufnahmezeiten bis zu 24 Std. und mit durch Vorbelichtung sensibilisierten Platten keinerlei Andeutung eines Magnetorotationsspektrums.

Dieser negative Ausfall stützt unsere Deutung des Spektrums als isolierte Q -Zweige, da der Effekt bei diesen nach der Theorie sehr schwach ist. Zur Kontrolle, daß nicht etwa die ganze Anordnung unzureichend war, wurden die sichtbaren Banden mit derselben Apparatur aufgenommen. Obwohl die Intensität des Unterwasserfunkens in diesem Gebiet geringer ist, wurden bereits bei vierstündiger Belichtung gut meßbare Linien gefunden. Der Bequemlichkeit halber wurde dann für dieses Gebiet ein Kohlebogen als Lichtquelle gewählt.

In 2—3 Std. Belichtungszeit erhielt man so ein gegen das Absorptionsspektrum vereinfachtes, aber immer noch sehr linienreiches „Emissions“-spektrum.

Die intensivsten Linien liegen zwischen $\lambda = 5100$ und 4400 \AA . Stellenweise treten — besonders bei höheren Feldstärken — Gebiete mit nahezu kontinuierlicher Schwärzung auf, so daß die einzelnen Linien nur mit großer Mühe zu beobachten sind. An beide Enden des angegebenen Wellenlängenbereiches schließen sich meist schwächere und oft wenig scharfe Linien an.

Es wurden Aufnahmen bei 200, 400 und 600 Gauss gemacht. Dabei ergab sich, daß bei höheren Feldstärken neue Linien auftauchen, die relative Intensität der einzelnen Linien zueinander jedoch keinerlei Änderung erfährt. Insbesondere konnte bei diesen Versuchsbedingungen ein Verschwinden einzelner Linien, wie es Wood nach einer kürzlich erschienenen Notiz (11) beobachtete, nicht festgestellt werden.

Die Fig. 4 stellt die Vergrößerung einer Aufnahme bei 600 Gauss dar. Man erkennt deutlich den wesentlichen Unterschied zwischen Absorptions- und Magnetorotationsspektrum.

4891

Fig. 4

such
berie
Band
gewi
Lite

einfl
der
die
Effe

sein
vers
also
eine
lass
asy
Effe

spe
der

Dur
Enc
die
Piz
es
mo
V2

Das Resultat der Ausmessung dieser Aufnahmen ist in einer längeren Tabelle niedergelegt, die Interessenten auf Wunsch vom Physikalischen Institut der Universität Jena zur Verfügung gestellt wird.

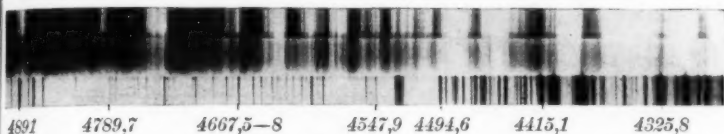


Fig. 4. *a* NO_2 -Absorption, *b* Magnetorotationsspektrum, *c* Eisenbogen

4. Beeinflussung durch elektrische Felder

Vor kurzem hat Svensson (17) über die bisherigen Versuche, die über den Starkeffekt bei Bandenspektren vorliegen, berichtet und dabei festgestellt, daß mit Ausnahme des Bandenspektrums des Wasserstoffs nirgends ein Effekt nachgewiesen werden konnte. An gleicher Stelle findet man auch Literaturangaben über die zugehörige Theorie.

Bei polaren Molekeln ist eine besondere Art von Beeinflussung durch ein elektrisches Feld infolge der Einstellung der Dipole zu erwarten („Richtungs-Starkeffekt“). Leider ergibt die Theorie [vgl. Debye (18)] für zweiatomige Molekeln keinen Effekt erster Ordnung.

Zwar ist das Dipolmoment von NO_2 nicht bekannt, aus seiner Assoziationstendenz ist aber zu schließen, daß es nicht verschwindet. Infolge der schönen Definition der Linien stellt also das NO_2 -Spektrum eines der wenigen Objekte dar, welche eine gewisse Aussicht für den Nachweis bieten. Allerdings lassen nach Penney (19) wieder Moleküle vom Typ des asymmetrischen Kreisel nur einen kleinen quadratischen Effekt erwarten.

Zur Aufnahme des vom Feld beeinflussten Absorptionsspektrums wurde das zu untersuchende Gas in ein Gefäß von der hier abgebildeten Gestalt (Fig. 5) eingeschlossen.

Es bestand aus einem 153 mm langen Glasrohr von 20 mm Durchmesser mit polierten Planplatten (*Q*) aus Quarz an beiden Enden. Diese Platten wurden durch Glashülsen (*H*) angepreßt, die das Rohr eng umschlossen und mit weißem Siegelack und Pizein an der Glaswandung verkittet waren (*S*). Dadurch war es möglich, das Gefäß mit einem Innendruck bis zu drei Atmosphären zu belasten. Die Elektroden (*E*) bestanden aus V2a-Stahl, da alles andere in Frage kommende Material vom

Stickstoffdioxid zerstört wird. Sie wurden aus einem Rundstab von 150 mm Länge und 14 mm Durchmesser ausgeschnitten. Der Abstand der polierten ebenen Flächen von (E) betrug 3 mm. Die beiden Elektroden ruhten auf je 4 Nocken (N) und wurden durch die beiden Zuführungsdrähte aus Molybdän

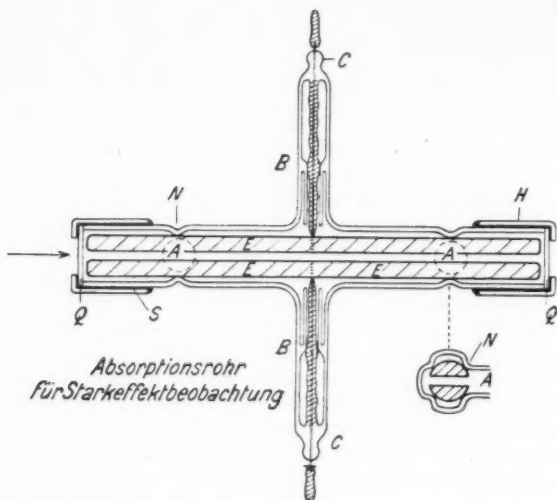


Fig. 5

in ihrer Lage festgehalten. Der Glaswulst bei (B) diente zur Entlastung der Einschmelzstelle (C). Bei (A) sind Röhrchen angesetzt. Sie ermöglichen es, das Elektrodengefäß mit einem Manometer und mit einem Vorratsgefäß von Stickstoffdioxid zu verbinden.

Den kontinuierlichen Untergrund lieferte im Sichtbaren die Kohlebogenlampe, im Ultravioletten der Aluminiumunterwasserfunke. Im ersten Falle diente zur spektralen Zerlegung des Lichts das große Gitter des Instituts. Es ist ein Hilgergitter von 3 m Radius und ist nach Paschen aufgestellt. In erster Ordnung beträgt die Dispersion 5 Å pro Millimeter. Im übrigen Spektralbereich wurde wieder der Quarzspektrograph mit einer Dispersion von 2 Å pro Millimeter bei 2500 Å verwendet.

Die zur Erzeugung des elektrischen Feldes notwendige Spannung lieferte eine Töplersche Influenzmaschine mit

20 rotierenden Glasscheiben. Die Spannungsmessung erfolgte mit einem elektrostatischen Hochspannungsvoltmeter von Siemens & Halske.

Die übrige Versuchsanordnung stimmte mit der für die Aufnahmen der Banden *B* und *A* benutzten überein, so daß also, da die Strahlen senkrecht zu den elektrischen Kraftlinien verliefen, der Quereffekt beobachtet werden konnte.

Das Ergebnis war negativ. Es zeigte sich bei den Absorptionslinien des Stickstoffdioxyds zwischen 5500 und 5900 ÅE nicht die geringste Intensitätsänderung, Aufspaltung oder Verschiebung bei Feldstärken bis zu 15000 Volt pro Zentimeter. Ebensowenig ergaben Untersuchungen an der ultravioletten Bande bei 2491 ÅE sowie an den teilweise gut aufgelösten Monochlorbenzolbanden zwischen 2600 und 2730 ÅE irgendeine Verbreiterung oder Linienverschiebung, die größer als 0,06 ÅE ($1,0 \text{ cm}^{-1}$) wäre. Das elektrische Feld konnte bei Druckerhöhung im Elektrodengefäß (Luft bei etwa 3 Atmosphären) bis auf 36000 Volt pro Zentimeter gesteigert werden.

5. Die Temperaturabhängigkeit der Prädissoziation und ihre Deutung

Es war bereits auf S. 94 die Rede von der einen Prädissoziationsgrenze des Stickstoffdioxyds bei 2459 ÅE. Eine zweite liegt bei 3700 ÅE. Der beim Fortschreiten nach kürzeren Wellen auftretende Übergang von feinen scharfen Bandenlinien zu vollständiger Verschwommenheit der Absorptionsbanden ist von Henri und seinen Mitarbeitern auch an einer großen Anzahl anderer Molekülspektren beobachtet und gedeutet worden. Er kam zu dem Ergebnis, daß sich die Molekel dabei in einem angeregten besonders reaktionsfähigen Zustand befindet. Da die Bindungen zwischen den Atomen und Atomgruppen gelockert sind, ist sie befähigt, lebhaft zu schwingen. Das anschließende Kontinuum weist auf einen Zerfall der Molekel in normale oder angeregte Atome hin. Daher erschien die Bezeichnung „Prädissoziation“ gerechtfertigt. Von diesem Standpunkte aus läßt sich die ebenfalls von Henri zuerst beobachtete „thermische Prädissoziation“, eine Rotverschiebung der langwelligen Prädissoziationsgrenze bei steigender Temperatur, verstehen. Es liegen auch über diesen Temperatureinfluß zahlreiche Beobachtungen vor. Er steht nach Henri in enger Beziehung zur spezifischen Wärme des betreffenden Gases.

Nach neueren quantenmechanischen Überlegungen handelt es sich bei der Prädissoziationserscheinung jedoch um einen

Augerprozeß, d. h. um einen strahlungslosen Übergang der Molekel aus einem angeregten diskontinuierlichen in einen kontinuierlichen Zustand, der sich dem ersteren überlagert. Dadurch wird die Lebensdauer der Molekel im angeregten Zustand bedeutend verkleinert. Die Folge davon ist die beobachtete Linienverbreiterung. Aus dem mehr oder weniger plötzlichen Übergang zur Unschärfe lassen sich Rückschlüsse auf den Verlauf der Potentialkurven ziehen. Diese geben bekanntlich die Abhängigkeit der potentiellen Energie eines bestimmten Elektronenzustandes vom Kernabstand bzw. Atomgruppenabstand an.

Für die zweite Prädissoziationsgrenze des Stickstoffdioxids bei 2459 ÅE haben wir folgendes Bild [vgl. Herzberg (20)]. Die Übergänge erfolgen vom Grundzustand n aus zunächst nach dem angeregten Zustand b . Neben diesem existiert noch ein zweiter Zustand b' , dessen zur Dissoziation gehörende Asymptote der Potentialkurve niedriger liegt als die von b . Ist die durch Absorption aufgenommene Energie größer als dem durch die Asymptote an b' gekennzeichneten Zustande entspricht, so können Übergänge nach dem sich überlagernden Dissoziationskontinuum von b' stattfinden. Es tritt dabei ein strahlungsloser Zerfall des Moleküls in NO und O(¹D) ein. Die Lebensdauer wird verkürzt, die Linien werden unscharf.

Bei dieser Vorstellung ist es, wie Herzberg (21) hervorhebt, durchaus unwahrscheinlich, daß irgendein Temperatureinfluß auf den angeregten, so kurzlebigen Zustand vorhanden ist. Er vermutet, daß die thermische Prädissoziation dadurch zustande kommt, daß bei gesteigerter Temperatur Übergänge von höheren Schwingungsniveaus des Grundzustandes aus stattfinden. Die entstehenden diffusen Banden sind langwelliger und überlagern sich den äußerst zahlreichen scharfen Linien, wodurch eine Verschiebung der Prädissoziationsgrenze vorgetäuscht wird.

Das Stickstoffdioxid mit der Prädissoziationsgrenze bei 2459 ÅE ist sehr geeignet für die experimentelle Klärung dieser Frage. Die verhältnismäßig geringe Zahl scharfer Linien, das plötzliche Diffuswerden beim Fortschreiten von einer Bande zur anderen müssen einen Temperatureinfluß leicht erkennen lassen.

Zu diesem Zweck wurden die Banden A (2459 ÅE) und B (2491 ÅE) bei verschiedenen Temperaturen des Stickstoffdioxidgases mit dem Quarzspektrographen photographiert. Bei Temperaturen unter 0°C befand sich das Absorptionsrohr

von 20 cm Länge in einem mit Aceton gekitteten Trollitkasten, der das Kältegemisch aufnahm. Um ein Beschlagen der Planfenster zu verhüten, wurden an beide Enden kurze Glasrohre von größerem Durchmesser angesetzt, mit Chlorcalciumkörnern beschickt und durch Quarzplatten verschlossen.

Für die Erwärmung des Gases diente ein elektrischer Ofen. Beide Öffnungen waren mit polierten Quarzscheiben bedeckt.

Bei Temperaturen unter -20°C ist fast nur noch das kontinuierlich absorbierende N_2O_4 vorhanden. Oberhalb 500°C ist das Gas praktisch vollständig in Stickoxyd und Sauerstoff dissoziiert.

Bei hoher Temperatur erscheint eine neue, nach Violett abschattierte Absorptionsbande. Sie wurde ausgemessen und erwies sich als identisch mit der von M. Guillery (22) analysierten (0,2)-Bande bei 2477 \AA E , die dem Bandensystem der 3. positiven Stickstoffgruppe angehört (Träger NO).

Es ist im Intervall von -20°C bis $+500^{\circ}\text{C}$ nicht die geringste Änderung der Linienschärfe zu bemerken.

Die Herzbergsche Erklärung scheint also den wahren Sachverhalt richtig wiederzugeben.

Zusammenfassung

a) Es werden die Absorptionsbanden des Stickstoffdioxyds bei 2491 und 2459 \AA E neu aufgenommen und ausgemessen.

Eine Einordnung der Bandenlinien in das Schema der für den symmetrischen Kreisel geltenden Formeln wird versucht. Die zur 1. Rotation gehörigen Linien lassen sich zu Q-Zweigen zusammenfassen. Die schwächeren Linien der Bande bei 2491 \AA E werden durch Formeln wiedergegeben, die sich als Q-Zweige der 2. Rotation deuten lassen. Es ist wahrscheinlich, daß jedem Zweige der 1. Rotation zwei Zweige der 2. Rotation zuzuordnen sind.

b) Versuche, von diesen Banden ein Magnetorotationsspektrum zu erzeugen, sind vergeblich. Dagegen ergibt das andere große NO_2 -Bandensystem ein äußerst linienreiches, von der Feldstärke relativ wenig abhängiges magnetisches Rotationsspektrum.

c) Es wird der Einfluß elektrischer Felder auf das Absorptionsspektrum des Stickstoffdioxyds und Monochlorbenzols untersucht. Felder bis zu $36\,000$ Volt pro Zentimeter rufen keinen nachweisbaren Effekt hervor.

d) Die Banden in der Nähe der zweiten Prädissoziationsgrenze des Stickstoffdioxyds bei 2459 ÅE werden bei Temperaturen zwischen -15 und $+500^{\circ}\text{C}$ photographiert. Die Schärfe der Linien ändert sich nicht mit zunehmender Temperatur, ebensowenig bei bis 3 Atm. gesteigertem Fremdgasdruck.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Jena ausgeführt. Die Anregung dazu erhielt ich von Hrn. Prof. G. Joos, dem ich hiermit für seine Ratschläge und sein förderndes Interesse aufrichtigen Dank aussprechen möchte. Auch Hrn. Geheimrat M. Wien sei für die freundliche Unterstützung der Arbeit mit den Mitteln des Instituts herzlichst gedankt.

Literaturverzeichnis

- 1) V. Henri u. S. A. Schou, *Ztschr. f. Phys.* **49**. S. 774. 1928.
- 2) E. Warburg u. G. Leithäuser, *Ann. d. Phys.* **28**. S. 313. 1909.
- 3) L. Harris, *Proc. Nat. Acad. Amer.* **14**. S. 690. 1928.
- 4) L. C. K. Carwile, *Astrophys. Journ.* **67**. S. 184. 1928.
- 5) R. Mecke, *Naturw.* **17**. S. 996. 1929; *Ztschr. f. phys. Chem. B.* **7**. S. 108. 1930.
- 6) R. G. W. Norrish, *Journ. Chem. Soc. London*. S. 761. 1927; S. 1158, 1604, 1611. 1929.
- 7) V. Henri, *Nature* **125**. S. 202. 1930; *Leipziger Vorträge* 1931. S. 131.
- 8) M. Lambrey, *Ann. de phys.* **14**. S. 176. 1930.
- 9) G. Herzberg, *Ztschr. f. phys. Chem. B.* **10**. S. 189. 1930.
- 10) A. Turner, *Ztschr. f. Phys.* **68**. S. 178. 1931.
- 11) R. W. Wood, *Nature* **128**. S. 545. 1931.
- 12) L. Moser, *Darstellung von Gasen*. S. 92.
- 13) I. Wyneken, *Ann. d. Phys.* **86**. S. 1071. 1928.
- 14) P. N. Ghosh u. P. C. Mahanti, *Phys. Ztschr.* **30**. S. 537. 1929.
- 15) W. Weizel, *Bandenspektren* (Hdbch. d. Experimentalphysik, Ergänzungswerk Bd. I).
- 16) F. W. Loomis, *Phys. Rev.* **31**. S. 323. 1928.
- 17) B. Svensson, *Ztschr. f. Phys.* **71**. S. 450. 1931.
- 18) P. Debye, *Polare Molekeln*.
- 19) W. G. Penney, *Phil. Mag.* [7] **11**. S. 602. 1931.
- 20) G. Herzberg, *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften* **10**. S. 207 ff.
- 21) G. Herzberg, *Ztschr. f. Phys.* **61**. S. 612. 1930.
- 22) M. Guillery, *Ztschr. f. Phys.* **42**. S. 131. 1927.

(Eingegangen 30. Juli 1932)

Über die Steigerung der Thermokräfte von Oxyden durch Verwendung von Mehrstoffoxyden

**Von Franz Fischer, Karl Dehn
und Heinz Sustmann**

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr)

(Mit 2 Figuren)

Thermokräfte von Oxyden sind schon mehrfach gemessen worden und zwar sowohl von natürlich vorkommenden Oxyden als auch von künstlich hergestellten. Die im nachstehenden gegebene Literaturübersicht gibt hiervon Zeugnis. Oxydgemische, besonders systematisch zusammengestellte, sind jedoch bisher nicht untersucht worden. Geht man von dem Gedanken aus, der zu der vorliegenden Arbeit die Veranlassung war, daß Thermoelemente aus Metallen, insbesondere wenn etwas höhere Temperaturen angewendet werden, unweigerlich der Korrosion durch den Einfluß des Luftsauerstoffs oder der Verbrennungsgase verfallen müssen, so kommt man zu der Einsicht, daß für dauerhafte Thermoelemente am besten gleich von Oxyden ausgegangen wird. Unsere im Laufe der Jahre erworbenen Kenntnisse über Leistungssteigerungen der Mehrstoffkatalysatoren, insbesondere die Erfahrungen des einen von uns (Franz Fischer) auf dem Gebiete der katalytischen Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, ließen den Gedanken entstehen, daß vielleicht auch auf dem Gebiete der oxydischen Thermoelemente besondere Steigerungen durch den Übergang zu Mehrstoffsystemen erzielt werden könnten. Allerdings wird auf solche Weise die Zahl der zu untersuchenden Kombinationen unermeßlich groß, aber der Umstand, daß der Gedanke, Mehrstoffoxyde als Thermoelemente zu benutzen, sich als fruchtbar erwiesen hat, hat die Berechtigung für die bisher aufgewendete Arbeit erwiesen. Sind wir doch nach bereits mehr als einjähriger Arbeit auf diesem Gebiete durch den Übergang zu Mehrstoffsystemen, und zwar zu Fünfstoffsystemen von kleinen Thermoelementen von einer Energielieferung von etwa 0,04 Watt/Tablette bis zu über 0,4 Watt gelangt, und zwar für sogenannte positive Tabletten. Für negative Tabletten wurde erst ein Wert von etwas über 0,2 Watt erreicht, das be-

deutet also für eine Kombination von negativen und positiven Tabletten 0,6 Watt. Die Arbeiten auf diesem Gebiet sind keineswegs als abgeschlossen zu betrachten. Es besteht kein Grund, weshalb nicht eine weitere Steigerung möglich sein sollte. Aber das experimentelle Material hat sich inzwischen so gehäuft, daß es zweckmäßig erscheint, das inzwischen Erreichte zusammenzustellen und hiermit zu veröffentlichen.

1. Literaturübersicht

Die thermoelektrische Kraft von zwei Metallen liegt im allgemeinen zwischen 0 bis 100 Mikrovolt/ $^{\circ}\text{C}$. Letztere Zahl gilt für das Thermoelement Antimon-Wismut, dessen beide Komponenten meist als Enden der „Spannungsreihe“ angegeben werden (1). Doch wurden schon an technischem Silicium (2) Thermokräfte gemessen, die wesentlich höher liegen.

Die Thermokräfte zwischen Oxyden oder Oxyden und Metallen liegen im allgemeinen höher als die zwischen Metallen, durchschnittlich etwa um eine Zehnerpotenz. Allerdings ist mit diesen hohen Spannungen meist ein sehr schlechtes elektrisches Leitvermögen verbunden; man kann fast allgemein sagen, je höher die Spannung ist, desto höher ist auch der elektrische Widerstand. Bei den bisherigen Messungen wurde das zu untersuchende Oxyd meist zwischen einem geheizten und einem gekühlten Kupferblock eingespannt. Die EMK. des Oxydes und das Oxyd ist dann positiv gegen Kupfer, wenn der Strom an der heißen Verbindungsstelle vom Kupfer zum Oxyd fließt. Diese Bezeichnungsweise wird weitaus am meisten angewandt und ist daher auch bei den vorliegenden Versuchen beibehalten worden.

Unter den deutschen Forschern befaßten sich mit der Untersuchung der Thermokräfte von Oxyden (3) in erster Linie Koenigsberger, Baedeker und Weissenberger. J. Koenigsberger und J. Weiss (4) bestimmten u. a. die Thermokraft von Fe_2O_3 und Fe_3O_4 gegen Kupfer. Sie erhielten bei 50° für $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{ mV}/^{\circ}\text{C}$ und für $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 0,06 \text{ mV}/^{\circ}\text{C}$. Ebenfalls gegen Kupfer wurden von Baedeker (5) die Thermokräfte von CdO zwischen 0° und 100° zu $+0,03 \text{ mV}/^{\circ}\text{C}$ gemessen. Für Cu_2O —Pt fand er $+0,48 \text{ mV}/^{\circ}\text{C}$. Technische Substanzen wie Auermasse (99 % $\text{ThO}_2 + 1\% \text{ CeO}_2$) und Nernststift (85 % $\text{ZrO}_2 + 15\% \text{ Y}_2\text{O}_3$) wurden von Weissenberger (6) untersucht. Wesentlich höhere Thermokräfte als die deutschen Forscher fanden L. Brown und L. O. Shuddemagen (7). Sie untersuchten feste Stäbe von Fe_3O_4 und Cu_2O , die aus geschmolzenen Oxyden hergestellt waren. Sie fanden für Cu_2O —Cu

im Bereich von 0° – 500° die EMK. von $+0,9$ bis $+0,7$ mV/ $^{\circ}$ C, für Fe_3O_4 –Fe die Thermokraft von $+0,43$ mV/ $^{\circ}$ C. Die EMK. eines CuO –Cu-Thermoelementes war annähernd $+1,05$ mV/ $^{\circ}$ C. Dabei war CuO durch vollkommenes Oxydieren von Kupferdrähten hergestellt. Bidwell (8) bestimmte die thermoelektrischen Eigenschaften von Fe_2O_3 und Fe_3O_4 , sowie von ZnO und Bi_2O_3 gegen Pt.

Die von den einzelnen Forschern gefundenen Werte über die Thermokräfte von Oxyden weichen mitunter stark voneinander ab. Es ist dies einerseits dadurch zu erklären, daß schon kleine Verschiedenheiten in der Art der Herstellung der Oxyde, geringe Verunreinigungen und dergleichen die thermoelektrischen Eigenschaften wesentlich verändern können, andererseits durch die Art der Temperaturmessung. Die angegebenen Temperaturen, zwischen denen die EMK. bestimmt wurde, werden vielfach den wahren Temperaturen der kalten und heißen Verbindungsstelle nicht entsprechen, da die Temperaturmessungen stets in dem Heiz- bzw. Kühlblock erfolgten. An den Verbindungsstellen wird aber je nach der Wärmeleitfähigkeit des Oxydes, der Güte des Kontaktes, den Abmessungen des untersuchten Oxydkörpers usw., ein mehr oder weniger großer Temperaturabfall eintreten. Die angegebene Temperaturdifferenz ist daher in den meisten Fällen zu hoch gemessen und damit die Thermokraft zu niedrig.

2. Arbeitsweise

a) Darstellung der Oxyde

Die für die oxydischen Thermoelemente benutzten Oxyde und Oxydgemische wurden durch Zersetzung aus den entsprechenden Nitratverbindungen hergestellt.¹⁾ Ausgenommen hiervon waren: MoO_3 , WO_3 , Sb_2O_5 , Sb_2O_4 , SnO_2 , Ta_2O_5 , V_2O_5 und SiO_2 . Diese Oxyde wurden bei der Herstellung der Gemische den Nitraten in Oxydform oder in Form ihrer Hydrate beigemengt und zusammen mit diesen unter ständigem Rühren eingedampft und geglüht, so daß homogene Gemische entstanden. Die leicht zusammengebackenen Oxyde wurden im Porzellanmörser zerrieben und das Oxydpulver nochmals auf dunkle Rotglut erhitzt, um eventuell noch nicht zersetzte Nitrate in Oxydform überzuführen.

1) Auch könnte man daran denken, die Oxyde und Oxydgemische auf dem Wege über die Hydroxyde durch Füllen aus Metallsalzlösungen herzustellen; denn die Art der Herstellung ist sicher auch von Einfluß auf die EMK. und Leitfähigkeit der Oxyde.

Die auf diese Weise dargestellten Oxyde wurden bisweilen noch einer besonderen Glühbehandlung bei höherer Temperatur bis ungefähr 1000°C im elektrischen Tiegelofen unterworfen, um festzustellen, ob das Glühen von Einfluß auf die Thermokraft und das elektrische Leitvermögen ist. Die Glühbehandlung wurde sowohl mit dem Oxydpulver als auch mit aus Oxydpulver fertig gepreßten Tabletten durchgeführt.

Bei der Wärmebehandlung der Oxyde mußten die physikalischen Veränderungen des Pulvers, sowie die chemischen Umwandlungen, die Existenzgebiete der verschiedenen Oxydationsstufen eines Oxydes beachtet werden. Mangan z. B. bildet beim Erhitzen bis 530°MnO_2 , das oberhalb dieser Temperatur in das bis 940° beständige Mn_2O_3 übergeht. Über 940° erhitzt bleibt auch beim Erkalten Mn_3O_4 zurück. Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei anderen Oxyden.

b) Herstellung der Tabletten

Die Oxydpulver wurden in einer Preßform mit Hilfe einer hydraulischen Presse bei einem Druck von 6750 at zu Tabletten von 12 mm Durchmesser gepreßt. Anfangs wurde bei den Versuchen meist 1,0 g des Oxydes zu einer Tablette verwendet. Da man jedoch bei den einzelnen Oxyden Tabletten von recht verschiedener Dicke erhielt, wurden später stets Tabletten von einheitlicher Dicke (2,0 mm) bei den Versuchen benutzt, um die einzelnen Tabletten auch hinsichtlich ihres elektrischen Leitvermögens besser untereinander vergleichen zu können. Der angewandte Preßdruck von 6750 at erwies sich im allgemeinen zur Herstellung der Tabletten als günstig, da sich die meisten Oxyde bei diesem Drucke zu einigermaßen festen Tabletten formen lassen. Manche Oxyde wie NiO und Co_3O_4 ließen sich jedoch nur äußerst schwer pressen, so daß zuweilen mit einem anderen Preßdruck gearbeitet werden mußte. So ergab Co_3O_4 bei 2250 at wesentlich festere Tabletten als bei 6750 at.¹⁾

Die von Streintz (9) angegebene Regel, daß sich nur Pulver von guter elektrischer Leitfähigkeit gut pressen lassen, konnte nicht bestätigt werden. So wurden aus Al_2O_3 — durch Glühen bei 1000° war jede Feuchtigkeit ausgeschlossen — recht feste Tabletten erhalten, obwohl es ein Isolator ist. Wesentlich bessere Leiter sind Co_3O_4 und NiO , sie lassen

1) Dieser Druck errechnet sich als Produkt aus dem angezeigten Manometerdruck der Presse von 150 atü und dem Flächenverhältnis des Stempels der Presse zum Stempel der Preßform, das gleich 45:1 ist.

sich
fangre
wurde
daß
Pulve
Korn
Regel
höher
so all
einen
dem
durch
schlec
wird,
Feinh
therm
pulve
desto
Versu
gepre
Versu
um
Oxyd
oxyd
gepre
dann
Über
Kont
den

physi
in m
und
Repr
die
schla
lässig
über
wurd
Bra

sich aber viel schlechter pressen als Aluminiumoxyd. Umfangreiche Versuche über die Preßfähigkeit von Pulvern wurden durch T. v. Hagen (10) ausgeführt. Seine Feststellungen, daß die Preßbarkeit der Pulver mit steigender Härte des Pulvers abnimmt, dagegen um so besser wird, je kleiner die Korngröße ist, stimmen mit unseren Versuchen überein. Die Regel, daß sich Pulver um so schlechter pressen lassen, je höher der Schmelzpunkt der Substanz liegt, kann wohl nicht so allgemein ausgesprochen werden. Al_2O_3 hat doch sicher einen hohen Schmelzpunkt (über 2000°), ließ sich aber trotzdem zu Tabletten von sehr hoher Festigkeit pressen. Daß durch Zusätze von gut preßbaren Substanzen zu Pulvern von schlechter Preßbarkeit die Festigkeit der Preßkörper erhöht wird, zeigte sich auch bei den vorliegenden Versuchen. Die Feinheit der Körnung ist sicher auch von Einfluß auf das thermoelektrische Verhalten der Oxyde. Je länger das Oxydpulver gemahlen wird, um so feiner wird die Korngröße und desto dichter wird die Tablette bei gleichem Preßdruck werden. Versuche in dieser Hinsicht sind noch in Aussicht genommen.

Ursprünglich wurden die aus Oxyden und Oxydgemischen gepreßten Tabletten ohne weiteres in der später beschriebenen Versuchsanordnung verwendet. Später wurden die Tabletten, um die hohen Übergangswiderstände zwischen Metall und Oxyd zu verringern, versilbert.

Zu diesem Zwecke wurde eine gewogene Menge Silberoxyd auf der oberen und unteren Seite der Tablette mit aufgepreßt. Beim Erhitzen in der Versuchsanordnung wurde dann das Silberoxyd zersetzt, wodurch die Tablette einen Überzug von metallischem Silber erhielt und somit ein guter Kontakt zwischen Metall und Oxyd erreicht wurde. Im folgenden Abschnitt wird darauf noch näher eingegangen werden.

c) Meßeinrichtung

Bei der Meßeinrichtung kam es nicht darauf an, exakte physikalische Messungen durchzuführen, sondern es sollten in möglichst einfacher und rascher Weise die besten Oxyde und Mischungen herausgefunden werden, natürlich bei guter Reproduzierbarkeit der Versuchswerte. Es wurde daher auf die Kompensierung der Thermokräfte verzichtet und die Ausschlagmethode angewandt. Dies ist ja ohne weiteres zulässig, so lange der Widerstand der Oxydtablette klein gegenüber dem Instrumentenwiderstand ist. Die Thermokräfte wurden mittels eines Millivoltmeters von Hartmann und Braun mit einem Instrumentenwiderstand von 393 Ohm und

einer Skalenteilung bis zu 16 mV bestimmt. Der Meßbereich des Instrumentes war durch Vorschalten eines Stöpselwiderstandes auf das 20fache erhöht.

Bei den ersten Versuchen wurden die Tabletten zwischen zwei halbkugelförmige Kontakte aus NCT_3 -Stahl gebracht. NCT_3 wurde gewählt, da dieser Stahl ziemlich beständig gegen Verzunderung ist. Die untere Halbkugel war auf einem NCT_3 -Blech aufgeschweißt, das von unten mittels eines Bunsenbrenners erwärmt wurde. Die obere Halbkugel ging in Stabform über und konnte durch strömendes Wasser gekühlt werden.

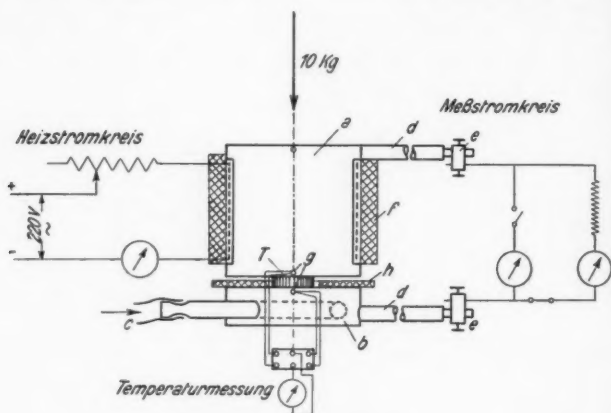


Fig. 1. Meßeinrichtung

Ein guter Kontakt zwischen den beiden Halbkugeln und den Oxydtabletten sollte dadurch erreicht werden, daß der obere Stab durch ein 2 kg-Gewicht gegen die Tablette gedrückt wurde. Um störende Thermokräfte zu vermeiden, wurde dafür gesorgt, daß außer der kalten und heißen Verbindungsstelle des Thermo-elementes alle übrigen Verbindungsstellen des Thermostromkreises die Raumtemperatur hatten. Zur Messung der Temperaturdifferenz waren die beiden NCT_3 -Kugeln möglichst nahe der Kontaktfläche durchbohrt und in diese Bohrungen isolierte Pt-PtRh-Thermoelemente eingeführt. Diese Apparatur wurde aber bald verlassen und dafür eine elektrisch geheizte verwendet, die in Fig. 1 dargestellt ist.

Die Oxydtablette (T) lag zwischen zwei Blöcken (a) und (b) aus NCT_3 -Stahl, von denen der untere mehrmals durchbohrt

ist und durch strömendes Wasser gekühlt wird (c), während der obere Block mit einer elektrischen Heizwicklung aus Chromnickeldraht versehen ist. Über der Heizwicklung befindet sich als Wärmeschutz ein Asbestmantel (f). In beide Blöcke ist je ein 7 cm langer NCT_3 -Stab (d) eingeschlagen und angeschweißt, so daß sich die Anschlußklemmen (e) bereits auf Raumtemperatur befinden. Die Flächen, zwischen denen die Oxydtabletten liegen, sind mit feinen Rillen versehen, die sich in die Tabletten eindrücken und so einen guten Kontakt vermitteln. Außerdem wird der obere Heizblock noch mit einem 10 kg-Gewicht belastet. Zum Messen der Temperaturen an der heißen und kalten Verbindungsstelle zwischen der Tablette und den NCT_3 -Blöcken sind letztere so nahe an der Oberfläche als möglich ($\sim 1/10$ mm) durchbohrt. In diese Bohrungen (g) sind die mit Porzellankapillaren isolierten Thermoelemente eingeführt. Die Enden der Bohrungen sind, um etwaige Luftströmungen von den Lötstellen fernzuhalten, verkittet. Die Temperatur des Heizblockes wird mit einem Pt-PtRh-, die des Kühlblockes mit einem Cu-Konstantanthermoelement bestimmt. Der Einfachheit halber wurden die Temperaturen stets als Übertemperaturen über der Raumtemperatur gemessen. Die Temperatur des Raumes, der gegen Norden gelegen war, schwankte nur wenig und betrug im Mittel 20°C . Zwischen dem Heiz- und Kühlblock befindet sich außer der Versuchstablette noch ein Asbestring (h), um den Wärmeaustausch zwischen den beiden Blöcken möglichst zu verringern.

Die Versuche mit Oxydtabletten, deren Kontaktflächen versilbert wurden, gingen folgendermaßen vonstatten: Die Tablette, auf die beiderseits eine Schicht Ag_2O aufgepreßt ist, und der Asbestring werden zwischen die beiden Stahlblöcke gebracht und der Heizblock mit einem 10 kg-Gewicht belastet. Hierauf wird der obere Block angeheizt, und zwar soweit, daß er eine Temperatur von 750° nicht übersteigt und der untere Block durch Leitung auf etwa 300° erwärmt wird. Dann ist mit Sicherheit das Ag_2O vollständig zersetzt und man hat einwandfrei versilberte Kontaktflächen. Nunmehr beginnt man mit dem Ablesen der Thermospannung bei den betreffenden Temperaturen. Um einen Anhaltspunkt für das elektrische Leitvermögen zu erhalten, wird der Thermostromkreis über den äußeren Widerstand von $0,020\ \Omega$ (ausschließlich $0,010\ \Omega$ Instrumentenwiderstand) kurz geschlossen und die gemessene Stromstärke notiert. Die Messungen werden stets bei ausgeschaltetem Heizstrom vorgenommen, um etwaige Fehlmessungen durch Schluß oder ungenügende Isolation der Heiz-

wicklung zu vermeiden. Um weitere Versuchspunkte zu bekommen, wird der Kühlblock allmählich heruntergekühlt, während die Temperatur des Heizblockes beibehalten wird. Vor jeder Ablesung wird gewartet, bis sich ein Dauerzustand einstellt, da das Temperaturfeld innerhalb der Tablette je nach deren Leitfähigkeit den Temperaturen der Thermoelemente naheilt. Außer der EMK. und der Stromstärke wurde auch der Widerstand der Tablette gemessen. Zu diesem Zwecke wurde der Strom eines Akkumulators einmal in gleicher Richtung des

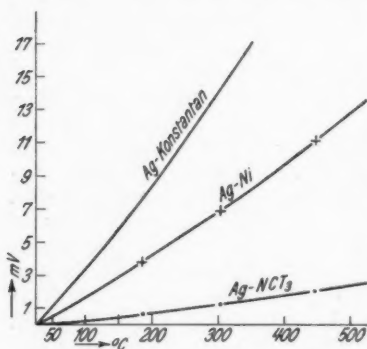


Fig. 2. Die Stellung von NCT_3 in der Spannungsreihe

und ein Konstantandraht wurden an einem Ende hart zusammengelötet. Die Lötstelle der vier Drähte wurde in einem kleinen Marsofen erwärmt. Das Paar Silber-Konstantan diente als Thermoelement, da hierfür eine genaue Eichkurve vorhanden war. Dadurch, daß alle vier Drähte zu einer Lötstelle vereinigt waren, wurden Meßfehler infolge der Wärmeableitung durch die Drähte vermieden. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Werte sind in Fig. 2 graphisch dargestellt. NCT_3 -Stahl hat demnach seinen Platz in der Spannungsreihe zwischen Platin und Zink. Würde an Stelle von NCT_3 bei den vorliegenden Versuchen ein anderes Metall verwendet, so würden sich die gemessenen Thermokräfte der Oxyde gegen NCT_3 folgendermaßen ändern:

$$\begin{aligned} & \text{EMK. (Oxyd gegen Metall)} \\ &= \text{EMK. (Oxyd gegen } \text{NCT}_3) \\ &+ \text{EMK. (Metall gegen } \text{NCT}_3). \end{aligned}$$

Thermostromes und einmal in entgegengesetzter Richtung durch die Tablette gesandt. Aus dem arithmetischen Mittel der beiden Stromstärken konnte der Widerstand errechnet werden.

Um die Thermokräfte der Oxyde gegen NCT_3 , auch auf andere Metalle umrechnen zu können, wurde auch die Stellung des NCT_3 -Stahls in der Spannungsreihe bestimmt. Ein schmaler drahtförmiger Streifen aus NCT_3 -Blech, ein Silber-, ein Nickel-

F
schon
hellen
— b
Aber
braun
bei R
ist e
gegen
Doch
geeign
nachz
an, O
Therm
verbi
größt
wenig
hören
 ZrO_2
auch
ware
daß
ande
nicht
fähig

CdO .
nicht
sehr
schon
fähig
weis
von
hoch
tiver
brau
die
blet
die
dens
in f
so l
dure

3. Messungen an Einstoffsystemen

Bei den Messungen an Einstoffoxyden zeigte sich die schon von Streintz (9) angegebene Regel bestätigt, daß alle hellen Oxydpulver — wie die weißen, gelben, roten, grauen — bei normaler Temperatur die Elektrizität nicht leiten. Aber auch unter den dunkelfarbigen — wie den schwarzen, braunen, dunkelgrauen — Oxyden sind einige, die, wenigstens bei Raumtemperatur, sehr schlechte Leiter sind. Zweifellos ist es möglich, daß diese weißen und hellfarbigen Oxyde gegenüber Metallen sehr hohe Thermospannungen aufweisen. Doch ist natürlich die von uns angewandte Meßmethode nicht geeignet, Thermospannungen von solch schlechten Leitern nachzuweisen. Bei den vorliegenden Versuchen kam es darauf an, Oxyde oder Oxydgemische zu finden, die mit einer guten Thermospannung auch ein gutes elektrisches Leitvermögen verbinden. Infolge ihres hohen Widerstandes war schon der größte Teil der Oxyde für die Messungen nicht zu gebrauchen, wenigstens als Einstoffsystem. Zu diesen schlechten Leitern gehören: BeO , MgO , CaO , BaO , ZnO , Al_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , ThO_2 , SnO_2 , PbO , Ta_2O_5 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , MoO_3 . Wenn auch diese Oxyde als Einstofftabletten nicht zu gebrauchen waren, so soll doch schon jetzt darauf hingewiesen werden, daß eben diese schlechten Leiter sich später als Zusätze zu anderen Oxyden oft als günstig erwiesen, indem durch sie nicht nur die Spannung, sondern auch die elektrische Leitfähigkeit der Oxydgemische erhöht werden konnte.

Oxyde mit ausgezeichnetem Leitvermögen sind PbO_2 und CdO . PbO_2 ist leider bei höheren Temperaturen (über 100°) nicht beständig. Bei CdO ist zwar die Thermospannung nicht sehr hoch (vgl. Tab. 1, Versuch Nr. 1), dafür besitzt es aber schon bei normaler Temperatur eine ganz hervorragende Leitfähigkeit. Die Oxyde von V, Cr, Mn, Fe, W, U zeigen teilweise wohl recht hohe Thermokräfte, doch ist der Widerstand von Tabletten aus den genannten Oxyden noch beträchtlich hoch (vgl. Tab. 1, Nr. 2 und 3). Von den Oxyden mit positiver EMK. erwiesen sich besonders Co_3O_4 , CuO und NiO als brauchbar (vgl. Tab. 1, Nr. 4, 5, 6). Es wurde auch versucht, die thermoelektrischen Eigenschaften von verschiedenen Tabletten durch Wärmebehandlung zu verbessern. Dabei wurden die Oxyde als Pulver oder in Tablettenform bei den verschiedensten Temperaturen geglüht, zuweilen auch nach dem Glühen in flüssiger Luft oder im Preßluftstrom abgeschreckt. Bei den so behandelten Oxyden ließ sich wohl die Thermokraft meist durch das Glühen steigern, doch war damit stets auch eine

Tabelle 1

Nr.	Oxydtablette (δ = Tablettendicke)	Temp. des Heizblocks T_1 [°C]	Temp. des Kühlblocks T_2 [°C]	$T_1 - T_2$ [°C]	mV	mA	mV/ °C	Watt
1	CdO hergestellt aus Hydroxyd $\delta = 2,7$ mm, unversilbert	595	9	586	- 49	200	0,084	0,00980
2	Cr_2O_3 $\delta = 2$ mm, unversilbert	752	84	668	+292	1,2	0,437	0,00033
3	V_2O_5 $\delta = 3,6$ mm, unversilbert	595	19	576	-375	0,18	0,652	0,000067
4	Co_3O_4 $\delta = 2,0$ mm, unversilbert	747	54	693	+201	13	0,290	0,00262
5	CuO $\delta = 2,0$ mm, unversilbert	767	80	687	+189	16	0,276	0,00303
6	NiO $\delta = 2,0$ mm, unversilbert	750	57	693	+125	2,7	0,180	0,000338
7	Cr_2O_3 3 Std. geglüht bei 1000° $\delta = 1,9$ mm, unversilbert	—	—	540	+365	0,3	0,675	0,000109
8	NiO 1 Std. geglüht bei 1000° unversilbert	—	—	542	+245	0,3	0,452	0,000074
9	V_2O_5 geschmolzen, gepulvert, gepreßt $\delta = 3,0$ mm, unversilbert	600	12	588	-314	1,5	0,533	0,000471
10	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 10\%$ CuO $\delta = 2,3$ mm, unversilbert	640	255	385	+ 58	0,84	0,150	0,000049
11	$\text{Co}_3\text{O}_4 + 10\%$ CuO $\delta = 2$ mm, unversilbert	745	42	703	+173	39	0,246	0,00675
12	$\text{Co}_3\text{O}_4 + 10\%$ CuO $\delta = 2$ mm, unversilbert	754	354	400	+ 86	580	0,215	0,0498
13	$\text{V}_2\text{O}_5 + 20\%$ CuO geschmolzen, gepulvert, gepreßt $\delta = 3,1$ mm, unversilbert	570	20	550	- 99	15	0,180	0,00148

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Watt	Nr.	Oxydtablette (δ = Tablettendicke)	Temp. des Heizblocks T_1 [° C]	Temp. des Kühlblocks T_2 [° C]	$T_1 - T_2$ [° C]	mV	mA	mV/ ° C	Watt
0,00980	14	CdO + 1% CuO 4 Std. geglüht bei 750° in flüss. Luft abgeschreckt δ = 3,0 mm unversilbert,	612	12	600	- 70	102	0,117	0,00714
0,00035	15	CdO + 1% Co ₃ O ₄ 4 Std. geglüht bei 1000° in flüss. Luft abgeschreckt δ = 2,8 mm, unversilbert	603	15	588	- 22	33	0,037	0,000728
0,00067	16	CdO + 5% MgO δ = 2,0 mm, unversilbert	752	48	704	- 112	470	0,159	0,0527
0,00262	17	CdO + 5% MgO δ = 2,0 mm, versilbert	750	42	708	- 109	1970	0,154	0,215
0,00303	18	(Co ₃ O ₄ + 10% CuO) + 5% Bi ₂ O ₃ 4 Std. geglüht bei 625° δ = 2,0 mm, versilbert	759	67	692	+ 215	710	0,311	0,153
0,00338	19	Co ₃ O ₄ δ = 2,0 mm, versilbert	758	54	704	+ 175	240	0,249	0,042
0,00109	20	Co ₃ O ₄ + 10% CuO δ = 2,0 mm, versilbert	750	19	731	+ 169	750	0,231	0,127
0,00074	21	[(Co ₃ O ₄ + 10% CuO) + 5% Bi ₂ O ₃] + 5% PbO δ = 2,0 mm, versilbert	714	67	647	+ 154	1480	0,238	0,228
0,00471	22	[(Co ₃ O ₄ + 10% CuO) + 5% Bi ₂ O ₃] + 5% NiO δ = 2,0 mm, versilbert	763	41	722	+ 110	1400	0,153	0,154
0,00049	23	[(Co ₃ O ₄ + 10% CuO) + 5% Bi ₂ O ₃] + 2% Ta ₂ O ₅ δ = 2,0 mm, versilbert	743	60	683	+ 153	2020	0,224	0,309
0,0675	24	[(Co ₃ O ₄ + 10% CuO) + 5% Bi ₂ O ₃] + 2% Ta ₂ O ₅ + 2% TiO ₂ δ = 2,0 mm, versilbert	760	42	718	+ 169	1970	0,235	0,334
0,498	25	[(Co ₃ O ₄ + 10% CuO) + 5% Bi ₂ O ₃] + 2% Ta ₂ O ₅ + 2% MgO δ = 2,0 mm, versilbert	751	51	700	+ 164	2550	0,234	0,418

Verschlechterung des Leitvermögens verbunden (vgl. Tab. 1, Nr. 7 und 8). Der Versuch jedoch, bei CdO die Spannung auf Kosten der Leitfähigkeit durch Glühbehandlung zu erhöhen, hatte keinen Erfolg. V_2O_5 wurde auch geschmolzen, wieder gepulvert und gepreßt, es konnte jedoch auch hier keine wesentliche Verbesserung erzielt werden (vgl. Tab. 1, Nr. 9).

Bei fast allen Oxyden, die bei normaler Temperatur schlechte Leiter sind, nimmt mit steigender Temperatur der elektrische Widerstand bedeutend ab. Man könnte daher annehmen, daß bei all diesen Oxyden die Leitfähigkeit elektrolytischer Natur ist. Dies ist aber durchaus nicht der Fall. Denn schon bei einer ganzen Anzahl von Oxyden, deren Leitfähigkeit mit der Temperatur stark zunimmt, konnte reine Elektronenleitfähigkeit nachgewiesen werden (11). Solche metallischen Leiter, deren Widerstand und Temperaturkoeffizient mit der Temperatur stark variiert, werden meist als „variable Leiter“ bezeichnet.

Deutliche Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit der Oxyde und dem periodischen System konnten im vorliegenden Falle nicht festgestellt werden. Dies ist sicherlich auch nicht in dem Maße wie bei anderen physikalischen Eigenschaften zu erwarten, da in den einzelnen Oxydtabletten von gleicher Dicke stets verschiedene Mengen von Molekülen enthalten sind. Gerade die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit wird aber auch wesentlich für die Elektrizitätsleitung sein.

4. Messungen an Zweistoffsystemen

Bei der Untersuchung der oxydischen Thermoelemente, die aus einem Oxyd hergestellt waren, wurde die Beobachtung gemacht, daß es einerseits Thermoelemente mit hoher Thermokraft und geringem elektrischem Leitvermögen gab, andererseits Thermoelemente mit geringer Thermokraft und guter Leitfähigkeit. Es lag der Gedanke nahe, durch Mischen von zwei sich so verschieden verhaltenden Oxyden Oxydgemische herzustellen, die sowohl eine gute Thermokraft als auch eine gute Leitfähigkeit hatten.

Nach Angaben der Literatur sind die Gesetzmäßigkeiten der Thermokraft von Legierungen aus verschiedenen Metallen noch wenig geklärt. Innerhalb mechanischer Gemenge scheint für die Thermokraft die *Mischungsregel* annähernd zu gelten. Die Mischungsregel läßt sich nicht auf oxydische Thermoelemente, die aus verschiedenen Oxyden hergestellt sind, anwenden. Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß nach dem an

andere
Oxydg
Verhät
als n
diese

D
bletten
ganz v
regel
Oxyde
NiO u
hohe
wenig
Versu
andere
Ergeb
Leitfä
Nr. 10
Co₃O₄
und
Co₃O₄
wesen
über
zweisc
Co₃O₄
rend
nur v

zum
Leitf
Wärm
Ausfu
kalte
noch
versch
gleich
wisse
turen
nen T
dadu
Tabl
Dies
Press
keiten

anderer Stelle der Arbeit beschriebenen Herstellverfahren der Oxydgemische Mischkristalle verschiedener stöchiometrischer Verhältnisse entstehen können, die sich ganz anders verhalten als nach den einzelnen Komponenten zu erwarten wäre, wenn diese mechanisch gemischt würden.

Die aus zwei verschiedenen Oxyden hergestellten Tabletten zeigten auch je nach dem Mischungsverhältnis ein ganz verschiedenes Verhalten, so daß auf Grund der Mischungsregel nichts vorausgesagt werden konnte. Unter den positiven Oxyden kamen für die Mischung in erster Linie Co_3O_4 , CuO , NiO und Cr_2O_3 in Betracht. Cr_2O_3 hat eine verhältnismäßig hohe Thermospannung, jedoch einen sehr hohen Widerstand, wenigstens bei normaler Temperatur. Bei den zahlreichen Versuchen, die Leitfähigkeit von Cr_2O_3 durch Zumischen von anderen Oxyden zu erhöhen, zeigte sich durchweg das gleiche Ergebnis, daß nämlich die Spannung stark vermindert, die Leitfähigkeit aber nur wenig verbessert wurde (vgl. Tab. 1, Nr. 10). Auch eine große Anzahl von Mischungen zwischen Co_3O_4 und NiO , zwischen CuO und NiO , sowie zwischen Co_3O_4 und CuO wurden untersucht. Bei den Tabletten, die aus Co_3O_4 und CuO bestanden, zeigte sich ohne Zweifel eine wesentliche Verbesserung des elektrischen Leitvermögens gegenüber dem der beiden Komponenten. Von den Mischungen zwischen Co_3O_4 und CuO erwies sich das Oxydgemisch $\text{Co}_3\text{O}_4 + 10\%$ CuO als das beste (vgl. Tab. 1, Nr. 11). Während die Leitfähigkeit wesentlich zunahm, wurde die Spannung nur verhältnismäßig wenig verringert.

Ob vielleicht die Verringerung der Spannung, wenigstens zum Teil, durch die mit der Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit wohl Hand in Hand gehende Erhöhung des Wärmeleitvermögens bedingt ist, wodurch entsprechend den Ausführungen auf S. 111 die Temperaturdifferenz zwischen der kalten und heißen Verbindungsstelle verkleinert wird, wurde noch nicht überprüft. Zu diesem Zweck müßten Oxydtabletten verschiedener und stets größer werdender Dicke unter stets gleichen Bedingungen untersucht werden, bis man bei einer gewissen Dicke mit Sicherheit annehmen kann, daß die Temperaturen der Kalt- und Heißverbindungsstelle tatsächlich den gemessenen Temperaturen entsprechen. Dies müßte sich ja ohne weiteres dadurch anzeigen, daß trotz weiterer Erhöhung der Dicke der Tabletten keine Steigerung der EMK. mehr festzustellen ist. Diese Versuche wurden noch nicht durchgeführt, weil das Pressen von sehr dicken Oxydtabletten mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Da das Oxydgemisch $\text{Co}_3\text{O}_4 + 10\%$ CuO unter den positiven Zweistoffsystemen die höchste Energielieferung je Tablette ergab, wurde sie von nun an als Basis für weitere Zumischungen beibehalten.

Die Energielieferung je Tablette ist vielfach wesentlich größer, wenn man bei einem höheren Temperaturniveau arbeitet, z. B. zwischen den Temperaturen 350° und 750° (vgl. Tab. 1, Nr. 12). Infolge der kleineren Temperaturdifferenz ist wohl die EMK. entsprechend kleiner, doch nimmt der elektrische Widerstand der Oxydtablette mit steigender Temperatur derartig rasch ab, daß die Leitfähigkeit der Tablette etwa auf das 100fache verbessert wird. Um jedoch die einzelnen Tabletten einwandfrei miteinander vergleichen zu können und insbesondere die Fortschritte durch Mischen verschiedener Oxyde klar feststellen zu können, sollen die Tabletten bei möglichst einheitlichen Temperaturen verglichen werden, und zwar bei einer Temperatur der heißen Verbindungsstelle von etwa 750° , während die kalte Verbindungsstelle durch strömendes Wasser gekühlt sein soll.

Zur Verbesserung der negativen Oxyde wurden insbesondere V_2O_5 , WO_3 und CdO untereinander oder mit anderen Oxyden gemischt. Auch die verschiedensten Mittel der Wärmebehandlung, wie Glühen, Schmelzen, Abschrecken, wurden angewandt. V_2O_5 besitzt, wie schon früher angegeben, eine hohe Thermokraft, aber selbst bei höheren Temperaturen ein noch ziemlich schlechtes Leitvermögen. Von den zahlreichen Versuchen mit V_2O_5 seien nur wenige erwähnt. Bei Versuchen V_2O_5 mit einem guten Leiter wie CdO, Ag, Graphit zu vermischen, wurde die Spannung wesentlich herabgesetzt. Als beste von den zahlreichen Mischungen erwies sich die mit einem positiven Oxyd, und zwar $\text{V}_2\text{O}_5 + 20\%$ CuO (vgl. Tab. 1, Versuch Nr. 13). Dabei wurde die Mischung geschmolzen, nach Erkalten fein zerrieben und zu einer Tablette gepreßt.

Mit WO_3 wurden ähnliche und fast ebenso zahlreiche Versuche wie mit V_2O_5 angestellt. Bemerkenswerte Verbesserungen konnten jedoch nicht erzielt werden.

Am aussichtsreichsten erschien bei den negativen Tabletten CdO, das ja schon ohne Zumischungen eine sehr gute Energielieferung gibt. Nachdem Zusätze von negativen Oxyden keine Verbesserung brachten, wurde es mit positiven Oxyden versucht. In der Tat waren geringe Zusätze von CuO geeignet, die Spannung zu erhöhen. So ließ sich bei einer Tablette $\text{CdO} + 1\%$ CuO, die 4 Stunden bei 750° geglüht und dann in flüssiger Luft abgeschreckt worden war, die Spannung auf

— 70 mV erhöhen (vgl. Tab. 1, Versuch Nr. 14). Allerdings war damit auch eine Verringerung der Leitfähigkeit verbunden. Bemerkenswert ist, daß eine ähnlich behandelte Tablette $\text{CdO} + 1\%$ Co_3O_4 keine erhöhte, sondern eine wesentlich verschlechterte Spannung ergab (vgl. Tab. 1, Nr. 15).

Bei späteren Versuchen zeigte sich, daß besonders auch Nichtleiter, wie ZnO und MgO , in geringen Mengen dem CdO zugesetzt, sehr günstige Wirkungen zeigten. So gelang es, mit der Mischung $\text{CdO} + 5\%$ MgO bei einer vorzüglichen Leitfähigkeit der Tablette die Spannung gegenüber CdO zu verdoppeln (vgl. Tab. 1, Versuch Nr. 16). Auch bei einem achtstündigen Dauerversuch ging die Spannung nicht zurück. Gegenüber der einfachen CdO -Tablette brachte die Mischung eine Erhöhung der Energielieferung um das vier- bis fünffache.

Ein großer Teil des Widerstandes bei den Oxydtabletten ist durch die Übergangswiderstände bedingt, trotzdem die Tabletten mit einem 10 kg-Gewicht belastet sind. Im Verlaufe der späteren Versuche wurden daher die Tabletten nach dem schon früher geschilderten Verfahren versilbert, wodurch die Übergangswiderstände noch wesentlich herabgesetzt wurden. Durch diese Maßnahme wurde natürlich die Energielieferung je Tablette noch wesentlich verbessert. So ergab sich für die versilberte Tablette $\text{CdO} + 5\%$ MgO eine Leistung von 0,21 Watt (vgl. Tab. 1, Versuch Nr. 17). Das ist die höchste Energielieferung, die wir bis jetzt von oxydischen Thermoelementen mit negativer EMK. erhielten. Es besteht natürlich durchaus die Möglichkeit, diesen Betrag durch andere Mischungen oder durch Hinzufügen weiterer Oxydkomponenten noch wesentlich zu erhöhen. Doch sollen nunmehr lediglich die positiven Oxydgemische weiter verfolgt werden.

5. Messungen an Dreistoffsystemen

Um die Übergangswiderstände zu vermindern, werden nunmehr auch die positiven Oxydtabletten stets versilbert. Wie im vorigen Abschnitt erwähnt ist, wurde für die oxydischen Thermoelemente mit positiver EMK. die Kombination: ($\text{Co}_3\text{O}_4 + 10\%$ CuO) als Ausgangsbasis für Mehrstoffgemische gewählt. Beim Hinzufügen eines weiteren Oxydes als dritte Komponente zu dem Zweistoffgemisch zeigte sich, daß große Zusätze im allgemeinen zu einer Verschlechterung der thermoelektrischen Eigenschaften führten, dagegen oft schon kleine Beimengungen recht gute Erfolge brachten. Es wurden daher bei den Dreistoffgemischen stets nur 5%ige Zusätze verwendet, so daß also immer 5% des Tablettengewichtes aus der dritten Oxyd-

komponente bestanden. In dieser Weise wurden der Basis ($\text{Co}_3\text{O}_4 + 10\% \text{ CuO}$) fast sämtliche in Frage kommenden Oxyde beigemischt. Es ist natürlich dadurch, daß man immer nur die 5% igen Zusätze ausprobiert, durchaus möglich, daß man sehr gute Mischungen übersieht, die sich vielleicht bei einem anderen Mischungsverhältnis ergeben hätten. Aber bei den unzähligen Kombinationsmöglichkeiten für die Dreistoffgemische mußte doch eine möglichst aussichtsreiche Richtlinie festgelegt werden, nach der systematisch gearbeitet werden konnte. Unter diesen 5% igen Zusätzen, die teils verschlechternd, teils verbessernd wirkten, erwies sich Bi_2O_3 als der beste. Trotzdem nun die Größe des Bi_2O_3 -Zusatzes in weiten Grenzen variiert wurde, zeigte sich doch die Tablette ($\text{Co}_3\text{O}_4 + 10\% \text{ CuO}$) + 5% Bi_2O_3 als die günstigste. Sie ergab im versilberten Zustande eine Energielieferung von 0,153 Watt (vgl. Tab. 1, Nr. 18). Dabei erwies es sich als günstig sie 4 Stunden bei 625° zu glühen. Um einen Vergleich mit den früheren Tabletten zu ziehen und den Fortschritt durch Mischen mehrerer Oxyde verfolgen zu können, sind auch die früheren Tabletten Co_3O_4 , sowie ($\text{Co}_3\text{O}_4 + 10\% \text{ CuO}$) im versilberten Zustande untersucht worden und die Ergebnisse in der Tab. 1 (Nr. 19 und 20) angegeben.

6. Messungen an Vierstoffsystemen

Nunmehr diene das Gemisch: [$\text{Co}_3\text{O}_4 + 10\% \text{ CuO}$] + 5% Bi_2O_3] als weitere Ausgangsbasis. Bei den Vierstoffgemischen wurde ähnlich vorgegangen wie bei den Dreistoffsystemen. Es wurden wieder systematisch die einzelnen Oxyde zugesetzt und zwar stets wieder ein Prozentsatz von je 5%. Die Vierstofftabletten bestanden demnach zu 95 Gew.-% aus dem Dreistoffgemisch und zu 5% aus dem neu zugesetzten Oxyd. Im allgemeinen erwiesen sich auch hier wieder die Beimengungen als günstig, die schon bei den Dreistoffgemischen Fortschritte gebracht hatten. Besonders zu erwähnen ist vielleicht der Zusatz von PbO , der die Energielieferung je Tablette schon wesentlich verbesserte (vgl. Tab. 1, Nr. 21). Ganz anders dagegen verhielt sich z. B. eine Beimengung von NiO , durch welche die Spannung bedeutend herabgesetzt wurde (vgl. Tab. 1, Nr. 22). Als weitaus am besten zeigte sich der Zusatz von Ta_2O_5 . Nachdem bei diesem noch die Mengen des zugesetzten Oxydes variiert worden waren, stellte sich heraus, daß eine 2% ige Zumischung von Ta_2O_5 zum Dreistoffgemisch die günstigsten Ergebnisse lieferte. Die Tablette [$\text{Co}_3\text{O}_4 + 10\% \text{ CuO}$] + 5% Bi_2O_3] + 2% Ta_2O_5 ergab eine Leistung von 0,31 Watt (vgl. Tab. 1, Nr. 23).

F
zusatz
Verm
sonde
system
2%
Dabei
der O
lieferu
erwies
Nr. 24
[Co₃O₄
erhalt
0,418
U
versch
könn
Vier-
zusam
von 2

Zahl der
Stoffe

1

2

3

4

5

trage
die n
hebli

7. Messungen an Fünfstoffsystemen

Bei den Vierstoffgemischen hatte ein nur 2% iger Oxydzusatz eine starke Verbesserung gebracht. Es lag daher die Vermutung nahe, daß diese kleinen Zusätze sich vielleicht besonders günstig auswirken. Daher wurden bei den Fünfstoffsystemen der Basis $\{[(\text{Co}_3\text{O}_4 + 10\% \text{ CuO}) + 5\% \text{ Bi}_2\text{O}_3] + 2\% \text{ Ta}_2\text{O}_5\}$ immer nur 2% eines neuen Oxydes zugesetzt. Dabei zeigte sich, daß immer noch wesentliche Verbesserungen der Oxydgemische möglich und noch bedeutend größere Energielieferungen je Tablette zu erhalten sind. Als guter Zusatz erwies sich wieder PbO , besonders aber auch TiO_2 (vgl. Tab. 1, Nr. 24). Die besten Ergebnisse wurden mit der Mischung $\{[(\text{Co}_3\text{O}_4 + 10\% \text{ CuO}) + 5\% \text{ Bi}_2\text{O}_3] + 2\% \text{ Ta}_2\text{O}_5\} + 2\% \text{ MgO}$ erhalten. Man erhielt von einer Tablette eine Leistung von 0,418 Watt (vgl. Tab. 1, Nr. 25).

Um die einzelnen Fortschritte, die durch das Mischen verschiedener Oxyde erzielt wurden, besser überblicken zu können, sind die besten Ergebnisse mit Ein-, Zwei-, Drei-, Vier- und Fünfstoffsystemen in nachstehender Tab. 2 nochmals zusammengestellt. Dabei gelten sämtliche Werte für Tabletten von 2 mm Dicke mit versilberten Kontaktflächen.

Tabelle 2

Zahl der Stoffe	Gemisch	Temp. des Heizblockes $^{\circ}\text{C}$	Temp. des Kühlblockes $^{\circ}\text{C}$	$T_1 - T_2$ $^{\circ}\text{C}$	V	A	Watt
1	Co_3O_4	758	54	704	0,175	0,240	0,042
2	$\text{Co}_3\text{O}_4 + 10\% \text{ CuO}$	750	19	731	0,169	0,750	0,127
3	$(\text{Co}_3\text{O}_4 + 10\% \text{ CuO}) + 5\% \text{ Bi}_2\text{O}_3$	759	67	692	0,215	0,710	0,153
	4 Std. geglüht bei 625°						
4	$\{[(\text{Co}_3\text{O}_4 + 10\% \text{ CuO}) + 5\% \text{ Bi}_2\text{O}_3] + 2\% \text{ Ta}_2\text{O}_5\}$	743	60	683	0,153	2,02	0,309
5	$\{[(\text{Co}_3\text{O}_4 + 10\% \text{ CuO}) + 5\% \text{ Bi}_2\text{O}_3] + 2\% \text{ Ta}_2\text{O}_5\} + 2\% \text{ MgO}$	751	51	700	0,164	2,55	0,418

Zusammenfassung

Die besten Ergebnisse, die bisher erzielt worden sind, betragen also für das Fünfstoffsystem + 0,418 Watt und für die negativen Tabletten - 0,21 Watt, Beträge, die ganz erheblich größer sind als diejenigen, die mit einer einzelnen

Oxydkomponente erhältlich sind. Ob nun die Leistungserhöhung lediglich auf einer Verringerung des elektrischen Widerstandes der komplexen Gemische oder auf höheren Thermokräften von Mischkristallen aus verschiedenen Oxyden oder auf beiden beruht, sei vorerst dahingestellt. Es verhält sich hier wie auf dem Gebiete der Mehrstoffkatalysatoren. Man kann sich zwar einzelner Arbeitshypothesen und besonderer Gründe bedienen, um bestimmte Kombinationen für vermutlich wirkungsvoller zu halten und vorher zu probieren als andere, aber man kommt ebenso wie bei den Katalysatoren einstweilen um die Empirie nicht herum, alle Möglichkeiten auszuprobieren. Vielleicht wird eines Tages, wenn ausreichendes Material bekannt ist, aus dem empirisch gewonnenen Material zu erkennen sein, aus welchen theoretischen Gründen die Leistungssteigerung abzuleiten ist.

Literatur

1. F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 14. Aufl. (Leipzig u. Berlin: B. G. Teubner 1923), S. 158.
2. F. Fischer, R. Lepsius u. E. Baerwindt, Phys. Zeitschr. **14**. S. 439. 1913.
3. G. Laski, Thermoelektrizität. In: Handbuch der Physik, Bd. 13 (Berlin: J. Springer 1928); K. Baedeker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern (Braunschweig: F. Vieweg u. Sohn 1911); F. Peters, Thermoelemente und Thermosäulen (Halle: W. Knapp 1908).
4. J. Koenigsberger u. J. Weiß, Ann. d. Phys. **35**. S. 19. 1911.
5. K. Baedeker, Ann. d. Phys. **22**. S. 749. 1907.
6. A. Weissenberger, Phys. Zeitschr. **15**. S. 105. 1914; Ann. d. Phys. **49**. S. 481. 1916.
7. L. Brown u. L. O. Shuddemagen, Phys. Rev., Ser. 2, **5**. S. 385/89. 1915.
8. C. Bidwell, Phys. Rev., Ser. 2, **10**. S. 756/66. 1917; **8**. S. 12/19. 1916; **3**. S. 204. 1914.
9. F. Streintz, Ann. d. Phys. **9**. S. 854/85. 1902.
10. T. v. Hagen, Zeitschr. f. Elektroch. **25**. S. 375/86. 1919.
11. G. v. Hevesy, Elektrolytische Leitung in festen Körpern. In: Handbuch der Physik, Bd. 14 (Berlin: J. Springer 1928); K. Baedeker, a. a. O., vgl. 3; J. Koenigsberger u. K. Schilling, Ann. d. Phys. **32**. S. 179/230. 1910; M. Le Blanc u. H. Sachse, Ann. d. Phys. [5] **11**. S. 727. 1931; B. Gudden, Phys. Ztschr. **32**. S. 825. 1931.

Mülheim/Ruhr, Juli 1932.

(Eingegangen 2. August 1932)

Ha
Oseen
korrekt
schiebe
mit ge
von mi
gung s
mir vo
ergab
längen
Auch i
für we
der ha
zu gro
rechne
als der
merkba
Enden
Eigenv
geschn
berech
ist, als
die Ei
körper
sind, n
hältnis
Stäbe
exakte
fanden
andere
beeinfl

**Erwiderung auf Herrn Halléns Bemerkungen
zu meiner Arbeit „Über die elektrischen Eigen-
schwingungen stabförmiger Leiter“¹⁾**

Von Karl F. Lindman

(Mit 1 Figur)

Hallén hatte in seiner Arbeit die von Abraham, Oseen und ihm selbst aufgestellten Ausdrücke für die Längskorrektur (ϵ_1) eines stabförmigen Oszillators durch drei verschiedene Kurven in einer Figur graphisch dargestellt und sie mit gewissen Versuchsergebnissen (auch mit einigen älteren von mir) verglichen, wodurch er eine experimentelle Bestätigung seines Ausdruckes erhalten zu haben glaubte. Die von mir vorgenommene Vergleichung mit meinen Beobachtungen ergab aber, daß die nach Hallén berechneten Eigenwellenlängen stets etwas größer als die von mir beobachteten waren. Auch im Falle des 23,1 cm langen und 1,6 cm dicken Stabes, für welchen ich, wie Hallén bemerkt, die theoretischen Werte der halben Eigenwellenlänge (wegen eines Rechenfehlers) etwas zu groß angegeben hatte, ist die nach Hallén „richtig“ berechnete halbe Eigenwellenlänge (26,34 cm) wesentlich größer als der beobachtete Wert (24,9 cm), welcher nicht viel, obwohl merkbar, größer als der Oseensche (24,4 cm) ist. Wenn die Enden dieses Leiters halbkugelförmig waren, so war die halbe Eigenwellenlänge merkbar kleiner, als wenn sie eben abgeschnitten waren, und etwas größer als der nach Abraham berechnete Wert, was auch (bei diesem dicken Leiter) plausibler ist, als wenn sie gleich diesem gewesen wäre. Ich habe später die Eigenwellenlänge (λ_1) eines *rotationsellipsoidischen* Messingkörpers, dessen große Achse 23,1 cm und kleine Achse 1,6 cm sind, nach derselben Methode und unter ganz denselben Verhältnissen bestimmt, wie λ_1 für die anderen 23,1 cm langen Stäbe früher gemessen wurde, und dabei $\frac{1}{2}\lambda_1 = 23,8$ cm in exakter Übereinstimmung mit dem Abrahamschen Werte gefunden. Systematische Fehler können demnach auch meine anderen auf dieselbe Weise ausgeführten Messungen nicht beeinflussen haben.

1) E. Hallén, Ann. d. Phys. [5] 14. S. 586. 1932.